UNIVERSITÉ DE PARIS

LABORATOIRE DE PHYSIQUE DE L'ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE

THESE DE DOCTORAT D'ETAT
ES SCIENCES PHYSIQUES

présentée

L'UNIVERSITE DE PARIS VII

par

Monique COMBESCOT

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES

Sujet de la Thèse : LA NOTION D'EXCITON ET LES CORRELATIONS ELECTRON-TROU DANS DIVERS PROBLEMES DE PHYSIQUE DES SOLIDES.

Soutenue le 26 Mars 1973 devant la Commission d'Examen

MM. P. AIGRAIN — Président

P. NOZIERES
C. BENOIT A LA GUILLAUME
G. TOULOUSE
} Examinateurs

THESE DE DOCTORAT D'ETAT
ES SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A L'UNIVERSITE DE PARIS VII

par

Monique COMBESCOT

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES

Sujet de la thèse : LA NOTION D'EXCITON ET LES CORRELATIONS ELECTRON-TROU DANS DIVERS PROBLEMES DE PHYSIQUE DES SOLIDES

Soutenue le 26 mars 1973 devant la Commission d'Examen.

MM. P. AIGRAIN Président
P. NOZIERES)
C. BENOIT A LA GUILLAUME) Examinateurs
G. TOULOUSE)

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Cette thèse a été réalisée au Laboratoire de Physique de l'Ecole Normale Supérieure dont la direction est assurée par Monsieur C.BENOIT A LA GUILLAUME. Je tiens à le remercier particulièrement pour l'intérêt stimulant qu'il a porté à la deuxième partie de ce travail. Chaque résultat théorique obtenu était attendu pour être comparé à la valeur expérimentale qui résultait des expériences faites, dans son groupe, par M.VOOS. Ce sont certainement des conditions de travail très enthousiasmantes. Qu'ils trouvent ici l'expression de tous mes remerciements pour le climat de complète sympathie qui a toujours régné dans nos discussions, et pour les encouragements qu'ils m'ont constamment donnés.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance au Professeur P. NOZIERES qui a dirigé cette thèse. Depuis mon entrée au laboratoire, il a cherché inlassablement à m'apprendre l'esprit de la recherche théorique. La qualité de ses conseils, l'enthousiasme et le dynamisme avec lequel il a personnellement contribué à cette recherche m'ont été une aide inestimable. Sa sûreté pour "sentir la physique"d'un effet , selon sa propre expression, et l'élégance avec laquelle il sait ainsi simplifier de lourds calculs sont incomparables. Qu'il trouve ici l'expression de mon admiration et de ma profonde gratitude.

Mes remerciements vont aussi aux membres du Groupe des Théoriciens et plus particulièrement à C.CAROLI et B.ROULET pour la gentillesse avec laquelle ils ont su répondre à mes nombreuses questions.

Madame GIRARD a assuré la frappe et l'épuration orthographique de ce manuscrit. Je désire l'en remercier.

Enfin, dans cette page traditionnelle, je n'omettrai pas ROLAND qui, à la fois en tant que membre du Groupe des Théoriciens et en tant que mari m'a apporté une aide et un réconfort constant. Je pense que c'est une chance inestimable de pouvoir partager aussi pleinement ses instants d'enthousiasme...et de découragement. Puissions-nous continuer à le faire pendant de nombreuses années.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543902_0034

TABLE DES MATIERES

page

INTRODUCTION

I. SYSTEME CONSTITUE PAR UN TROU ET UN ELECTRON 2

A. Hamiltonien du système
B. Spectres d'absorption et d'émission optique

II. SYSTEME CONSTITUE PAR UN TROU ET N+1 ELECTRONS

A. Approximation de Mahan 8
1) Modèle
2) Fonction de réponse
3) Formes des spectres d'absorption et d'émission
B. Interaction électron-trou seule dans le cas où la masse du trou est infinie 12
1) Formulation du problème
2) Etats propres à un électron en présence du trou
3) "Catastrophe d'orthogonalité"
4) Position des seuils
5) Résolution du problème en l'absence d'état lié et pour V faible
6) Règle d'Hopfield
7) Résolution du problème pour tout V mais sans état lié
8) Résolution du problème pour tout V avec et sans état lié
9) Passage du métal à l'isolant
10) Cas d'une bande de conduction très pleine
11) Spectre "de raie"
12) Conclusion
C. Influence du recul du trou : interaction électron-trou seule et masse de trou finie 22
1) "Self energy" du trou
a) masse effective du trou
b) durée de vie du trou
2) Spectre de raie en l'absence d'état lié
3) Spectre de bande en l'absence d'état lié
4) Influence de l'état lié
D. Influence de l'interaction électron-électron 30
1) Notion de quasiparticules
2) Effet d'écran
3) Effet Auger
E. Limite des fortes densités 33

III. SYSTEME CONSTITUE DE N ELECTRONS ET N TROUS

A. Description qualitative de la nature du système 34
1) Masse de trou infinie
2) Masse de trou finie
B. Equilibre thermodynamique 36
1) Cas du plasma
2) Cas d'un ensemble d'excitons
3) Equilibre
C. Forme des spectres de recombinaison 39
D. Situations rencontrées expérimentalement 40

IV. CONCLUSION 41

PREMIERE PARTIE - CATASTROPHE INFRAROUGE ET EXCITONS DANS LES SPECTRES DE RAYONS X DES METAUX

DEUXIEME PARTIE - EQUILIBRE PLASMA D'ELECTRONS ET DE TROUS - GAZ D'EXCITONS

I. ENERGIE DE LIAISON DE L'EXCITON 45

A. Structure de bande du Germanium
B. Calcul de l'énergie de liaison

II. ENERGIE DU PLASMA A TEMPERATURE NULLE 48

A. Définition
B. Energie Hartree-Fock
C. Energie de corrélation
D. Comparaison avec l'expérience

III. EVAPORATION DU PLASMA A TEMPERATURE FINIE 58

A. Position du problème
B. Potentiels chimiques des particules gazeuses
C. Nature du gaz
D. Potentiel chimique du plasma
E. Estimation de la température critique

Cette thèse est composée de deux parties dont le lien n'est pas très évident. La première, sur l'étude des singularités aux seuils des spectres de rayon X, est une suite logique des travaux de Nozières, Roulet et Gavoret. La deuxième est née d'expériences faites dans notre laboratoire par Benoît à la Guillaume et Voos sur la condensation d'excitons en plasma d'électrons et de trous. En fait ces deux sujets ne sont que deux aspects d'un même problème, l'interaction d'un exciton avec un système de porteurs libres.

C'est ce thème commun que nous avons cherché à mettre en évidence dans l'introduction. Nous avons d'abord étudié le cas d'un seul électron et d'un seul trou s'associant pour former un exciton et en avons déduit les spectres optiques des isolants.

Puis nous avons étudié le cas où cet exciton était mis en présence d'un ensemble d'électrons, en dégageant les différents effets sur le niveau d'exciton dûs à la variation de la densité des électrons, à la répulsion électron-électron et au rapport des masses des trous et des électrons. Dans chaque cas nous avons montré comment ceci se traduit sur la forme des spectres d'absorption et d'émission aux voisinages des seuils.

Enfin, nous avons cherché à voir ce qu'il advient lorsqu'on met en présence N électrons et N trous, ou ce qui revient au même N excitons. Plus particulièrement, nous nous sommes intéressés à la nature du système à l'équilibre en fonction de la densité des particules.

L'étude de la singularité des spectres de rayon X figure en première partie sous la forme de la publication dont elle a fait l'objet. La deuxième partie est consacrée à l'étude de l'équilibre gaz d'excitons-plasma électron-trou.

INTRODUCTION

I. SYSTEME CONSTITUE PAR UN TROU ET UN ELECTRON

Le processus élémentaire lié à l'absorption d'un rayonnement (resp. l'émission) correspond à l'annihilation (resp. création) d'un photon et à la création (resp. annihilation) d'un électron dans la bande de conduction et d'un trou dans la bande profonde initialement pleine. L'énergie acquise par l'électron profond au cours de ce saut est égale à l'énergie du photon. Comme dans une gamme d'énergie s'étendant jusqu'à 300 eV, le vecteur d'onde du photon absorbé ou émis est négligeable devant les vecteurs d'ondes caractéristiques du milieu, on peut considérer que la quantité de mouvement de l'électron éjectée reste constante lors de la transition.

Avant l'émission ou après l'absorption du photon, le système élémentaire est donc constitué d'un électron et d'un trou (par convention nous appellerons "électron" et "trou" les électrons de la bande de conduction et les trous de la bande profonde, alors que pour les autres nous préciserons toujours "trou de conduction" et "électron profond").

A. HAMILTONIEN DU SYSTEME

Pour simplifier, supposons que la structure de bande ait une symétrie sphérique, des extrema en k = 0 et soit non dégénérée. L'hamiltonien de ce système à deux corps s'écrit :

$$H = \frac{k_e^2}{2m_e} + \frac{k_t^2}{2m_t} + E_G - V(\overrightarrow{r_e - r_t}) \qquad (1)$$

où m_e et m_t sont les masses de l'électron et du trou, E_G le gap et V l'interaction de Coulomb attrative qui existe entre les deux.

Par le changement de variables très classique

$$\vec{K} = \vec{k}_e + \vec{k}_t \qquad \vec{k} = \vec{k}_e - \vec{k}_t \qquad (2)$$

on sépare dans l'hamiltonien H le mouvement du centre de gravité du mouvement relatif, ce qui donne :

$$H = \frac{K^2}{2M} + E_G + \left(\frac{k^2}{2m} - V(\vec{r})\right) = \frac{K^2}{2M} + E_G + H_r \qquad (3)$$

avec $M = m_e + m_t$ la masse totale

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_t} \quad \text{la masse relative} \qquad (4)$$

On peut remarquer que, pour un trou infiniment lourd, M est infini et les états propres du système ne dépendent plus du moment total K. Dans le cas général, le système électron-trou se comporte comme un atome hydrogénoïde. L'hamiltonien relatif possède une série de niveaux liés discrets d'énergie inférieure à celle du continuum de la bande de conduction, de plus en plus serré lorsqu'on se rapproche de cette dernière. Les niveaux d'énergie E(K) sont des bandes paraboliques dont les minima correspondent aux niveaux liés.

Dans la suite nous remplacerons l'interaction de Coulomb électron-trou réelle :

$$\sum_{kk'q} V_{kk'} a_k^+ a_{k'} b_{k-q} b_{k'-q}^+ \qquad (5)$$

où a_k^+ et b_k^+ sont respectivement les opérateurs création d'électron de conduction et de valence, par un potentiel séparable dans l'espace des k, en posant :

$$V_{kk'} = - V U_k U_{k'} \qquad (6)$$

V est une constante positive (attraction électron-trou). La fonction de coupure U_k, qui assure la convergence, sera prise constante sur un intervalle de moment égal à K_o (ceci correspond dans l'espace des $\vec{r}$ à un potentiel localisé sur le trou, avec une extension de l'ordre de K_o^{-1}). Ce potentiel est en fait très différent du cas réel puisque pour une intensité de potentiel V supérieure à une

valeur critique V_c on n'obtiendra qu'un seul niveau lié alors que pour tout potentiel de Coulomb attractif, il existe une série de niveaux hydrogénoïdes. Mais ce potentiel permet de simplifier énormément les calculs en séparant ce qu'il y avait avant la diffusion de ce qu'il se passera après, et se justifie par le fait que nous ne voulons faire, dans cette partie, qu'une discussion qualitative des effets, sur l'état lié, de l'adjonction d'électrons ou de trous. D'ailleurs dans le cas d'un métal que nous envisagerons plus tard, l'interaction de Coulomb est écrantée et l'approximation précédente est moins mauvaise que ce que l'on pouvait supposer a priori.

B. SPECTRE D'ABSORPTION ET D'EMISSION OPTIQUE

Revenons maintenant à l'émission ou l'absorption optique. Il est facile de montrer qu'elle est donnée par la partie imaginaire de la transformée de Fourier de la fonction de réponse [1] :

$$S(q,t) = \langle 0 | A_q(t)\, A_q(0) | 0 \rangle \qquad (7)$$

où $|0\rangle$ est l'état fondamental du système avant l'absorption ou l'émission. $A_q(t)$ représente le couplage du système avec le champ de photon de fréquence ω

$$A_q(t) = \sum_k W_{k,q}\, a_k^+\, b_{k-q}\, e^{-i\omega t} + C.C. \qquad (8)$$

L'élément de matrice du couplage $W_{k,q}$ sera pris de la forme $W_{k,q} = WU_k$. On néglige ainsi toutes les dépendances angulaires des interactions de Coulomb $V_{kk'}$ et de couplage au champ de photon W_k, ce qui fait disparaître toutes les informations relatives à la symétrie angulaire des niveaux de coeur et de conduction. On ne pourra donc pas mettre en évidence toutes les subtiles différences entre les raies K, L, M... ainsi qu'entre les orbitales s, p, d...

De façon générale, la fonction de réponse $S(q,\omega)$ peut être représentée par le diagramme de la figure 1. Ici le système n'étant

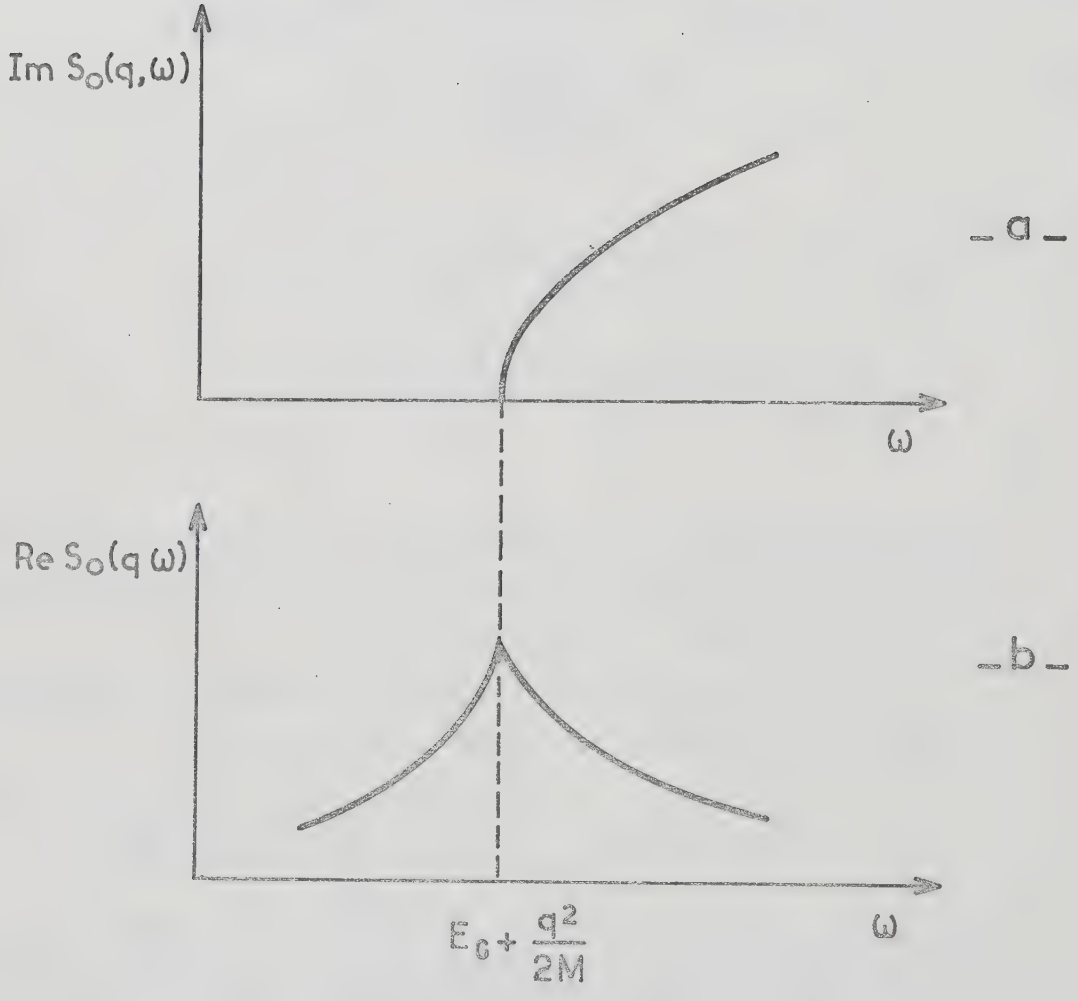


Figure 3

Partie réelle (b) et imaginaire (a)
de la contribution d'un échelon

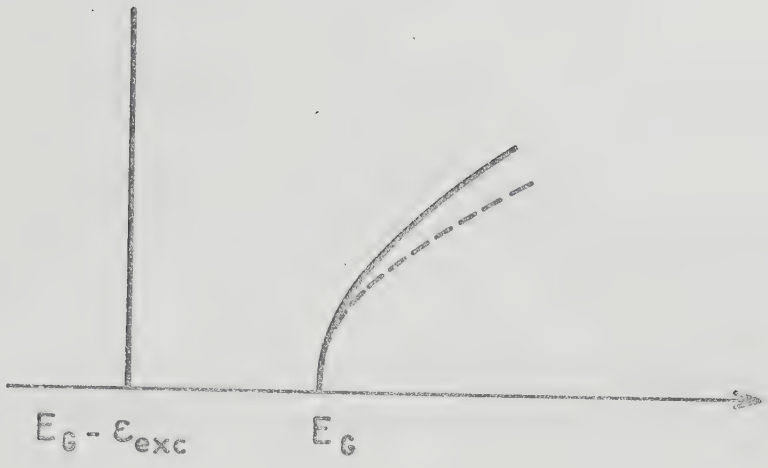


Figure 4

Spectre d'absorption pour $V_c < V < 2V_c$

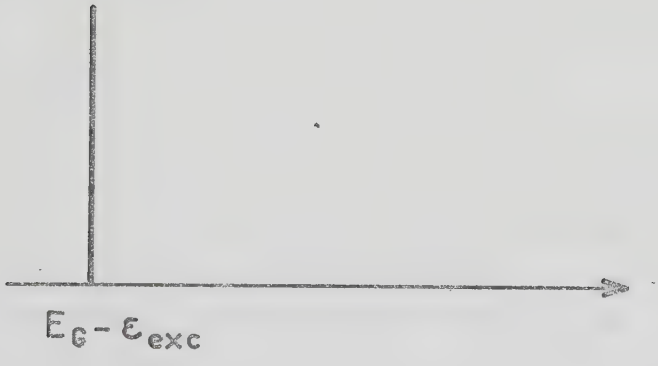


Figure 6

Spectre d'émission pour $V > V_c$

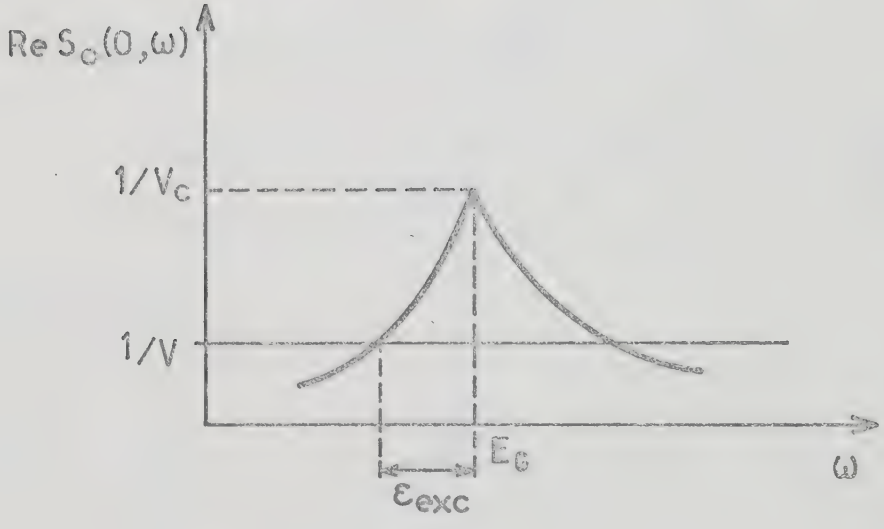


Figure 5

Partie réelle de $S_o(q = 0,\omega)$:
détermination de l'énergie de l'exciton

$$\text{Im } S(o,\omega) = \frac{W^2 \text{Im } S_o(o,\omega)}{(1-V \text{ Re } S_o(o,\omega))^2 + V^2 \text{ Im}^2 S_o(o,\omega)} \qquad (12)$$

Elle est représentée sur la figure 4. C'est la forme classique du spectre d'un isolant. On constate que l'interaction électron-trou modifie l'absorption optique de deux façons :

- D'une part pour une interaction V supérieure à une valeur critique V_c telle que

$$\frac{1}{V_c} = \text{Re } S_o(0,E_G) \simeq \frac{mK_o}{\pi^2} \qquad (13)$$

il existe un pôle dans la fonction de réponse S correspondant à une énergie ε_{exc} vérifiant

$$\begin{aligned} &\text{Im } S_o(o,E_G + \varepsilon_{exc}) = 0 \\ &\frac{1}{V} = \text{Re } S_o(o,E_G + \varepsilon_{exc}) \end{aligned} \qquad (14)$$

Ce pôle se traduit par un pic situé avant le continuum du spectre d'absorption qui peut être interprété comme le passage de l'électron profond dans un état lié discret [2].

- D'autre part, on observe une sorte d'effet d'écran sur le continuum. Aux hautes énergies (loin du seuil $\omega = E_G$), l'intensité est réduite ce qui est essentiel pour conserver la force d'oscillateur du spectre. Près du seuil, le comportement dépend de V ; pour $V_c < V < 2V_c$, le spectre est renforcé malgré le décrochage du pic discret de l'exciton.

Comme on l'a discuté précédemment, vu la forme simplifiée du potentiel, l'équation (14) qui permet de déterminer l'énergie de l'exciton ne possède qu'une solution (figure 5) alors que dans le cas réel, on trouverait toute une série d'états liés ; le modèle qui vient d'être utilisé permet néanmoins de mettre en évidence le phénomène physique essentiel qui donne naissance à un état lié : la diffusion répétée du même électron sur le même trou. Pour que ceci soit possible, il faut que dans l'espace réel l'électron et le trou restent continuellement au voisinage l'un de l'autre, ce qui revient à dire qu'ils se sont associés pour former un édifice commun : l'exciton.

Si on s'intéresse maintenant à l'émission de photons et non à l'absorption, l'état initial, étant un état d'équilibre, correspond à un ensemble électron-trou d'énergie minimale, c'est-à-dire à l'électron en bas de bande ou dans l'état lié, si celui-ci existe. Le spectre d'émission est composé d'un pic unique (situé soit au gap, soit à l'énergie de l'exciton (figure 6)).

On peut se demander ce que devient ce système très simple composé d'un seul électron et d'un seul trou en présence d'une distribution d'électrons dégénérés supplémentaires.

II. SYSTEME CONSTITUE PAR UN TROU ET N+1 ELECTRONS

Intéressons-nous maintenant à l'influence de N électrons sur l'édifice excitonique considéré précédemment. L'exciton pourra-t-il subsister ? Comment le spectre classique d'un isolant va-t-il se modifier pour devenir celui d'un métal ? Ce sont ces questions que l'on va chercher à résoudre dans ce paragraphe.

En plus de l'interaction électron-trou qui stabilisait l'exciton, il y a maintenant l'interaction attractive du trou et des N électrons qui tend à rassembler ceux-ci autour de l'exciton alors que l'interaction électron-électron les en empêche.

A. APPROXIMATION DE MAHAN

1) Modèle

Mahan (3) suppose que ces deux effets se compensent exactement. Cette hypothèse simpliste consiste à admettre que l'électron et le trou supplémentaires ne modifient en rien les électrons de conduction. Cette mer de Fermi rigide intervient seulement pour interdire grâce au principe d'exclusion un certain nombre d'états à l'électron créé. C'est une hypothèse manifestement incohérente car elle revient à supposer que le trou interagit seulement avec l'électron créé mais pas avec les autres électrons de la mer de Fermi alors que le simple fait d'invoquer le principe d'exclusion de Pauli suppose l'indiscernabilité des électrons. Il peut être malgré tout intéressant de voir ce à quoi cette hypothèse conduit.

2) Fonction de réponse

Les électrons de conduction étant insensibles au potentiel du trou ne peuvent être excités en paire électron-trou de conduction. Geler les électrons revient donc à ne garder dans la fonction de

réponse $S(q,\omega)$ que les diagrammes échelles décrits en I ; on a toujours

$$S(q,\omega) = \frac{W^2 S_N(q,\omega)}{1 - V S_N(q,\omega)} \qquad (15)$$

l'échelon élémentaire $S_N(q,\omega)$ valant maintenant, à cause du principe d'exclusion de Pauli obligeant l'électron à sauter au niveau de Fermi

$$S_N(q,\omega) = \sum_{k>K_e} \frac{v_k^2}{\frac{k^2}{2m_e} + \frac{(k-q)^2}{2m_t} + E_G - \omega - i\delta} \qquad (16)$$

En l'absence d'interaction de Coulomb, c'est-à-dire si $V = 0$, l'absorption optique est donnée par la partie imaginaire de $S_N(o,\omega)$. Elle est représentée sur la figure 7. On retrouve bien la forme classique du spectre de bande d'un métal proportionnelle à la densité d'état et coupée au seuil de Burstein [4] (figure 8)

$$\omega_o = E_G + \frac{K_e^2}{2m} \qquad (17)$$

l'électron éjecté doit sauter au niveau de Fermi en conservant sa quantité de mouvement puisque la mer de Fermi supposée rigide ne peut en encaisser aucune variation. Toujours pour V nul, l'émission correspondant au saut d'un électron quelconque de la bande de conduction dans le trou, est proportionnelle à la densité d'état pour $E_G < \omega < \omega_o$ (figure 7).

La partie réelle de $S_N(o,\omega)$, étant la transformée de Hilbert de $\mathrm{Im}S_N(o,\omega)$, possède une singularité logarithmique pour l'énergie correspondant à la discontinuité de $\mathrm{Im}S_N$ (figure 9).

Pour $V \neq 0$, la fonction de réponse $S(o,\omega)$ possèdera donc, quel que soit la force du potentiel, un pôle pour une énergie inférieure à celle du seuil de $\mathrm{Im}S_N(o,\omega)$. Cette énergie est donnée par la solution de l'équation

$$\frac{1}{V} = \mathrm{Re}\, S_N\left(0, E_G + \frac{K_e^2}{2m} - \varepsilon_L\right) \qquad (18)$$

$$\varepsilon_L > 0$$

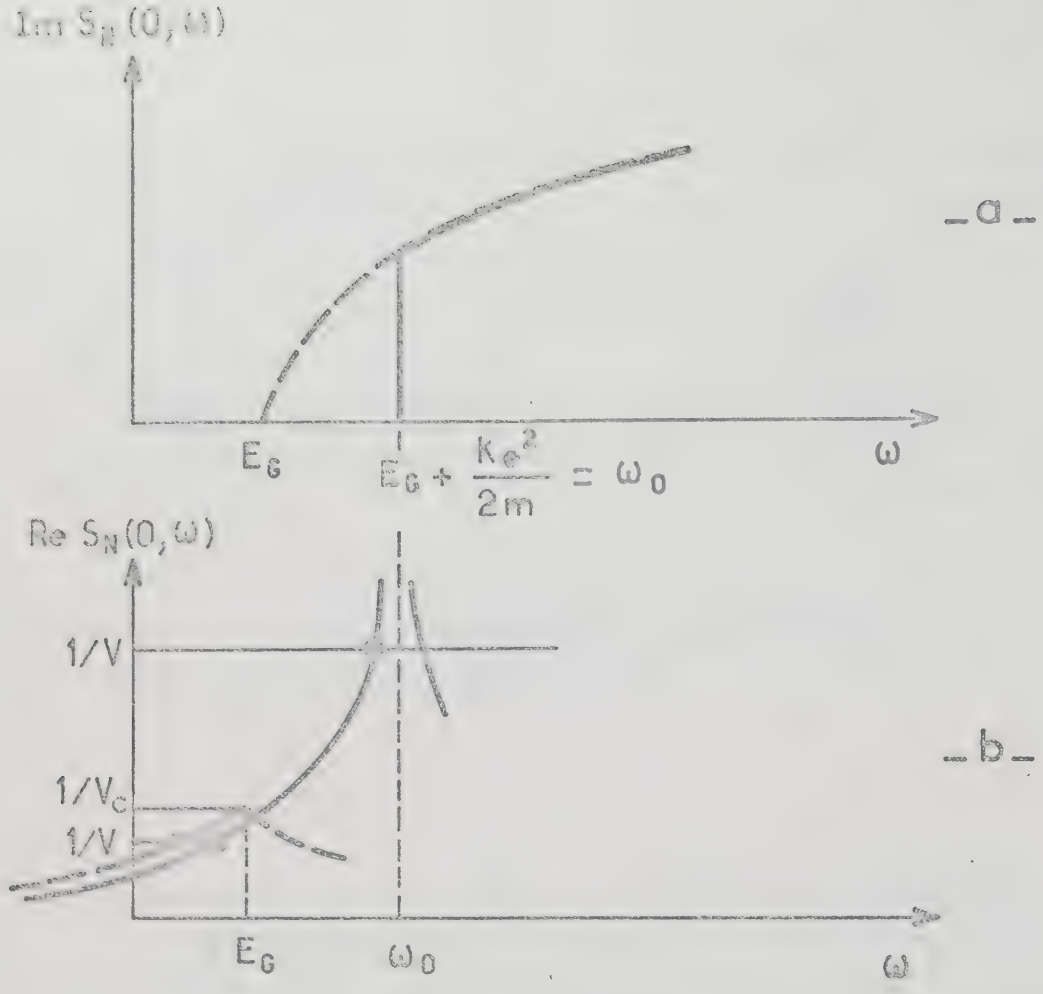


Figure 9

$S_N(0,\omega)$. La courbe pointillée correspond au cas où le nombre N d'électrons initiaux est nul, la courbe pleine au cas où N est non nul.

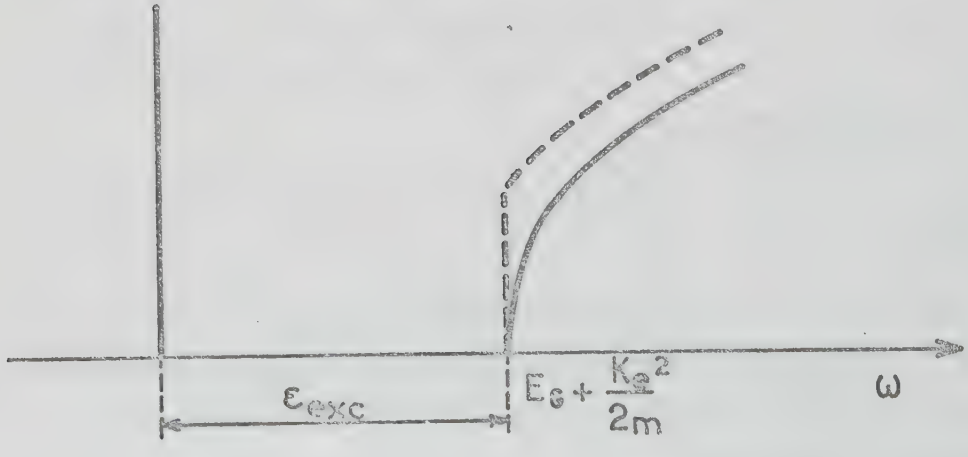


Figure 10

Absorption optique dans le modèle de Mahan (la courbe pointillée correspond au cas où V est nul)

Dans le cas d'une bande de conduction vide, on avait associé ce pôle à l'énergie de l'état lié excitonique. Pour une bande de conduction en partie remplie, si le potentiel V est supérieur à V_c, on obtient un état lié situé en-dessous du minimum E_G de la bande de conduction ; il tend vers l'état d'exciton lorsque le moment de Fermi des électrons K_F^e tend vers zéro, avec une énergie toujours supérieure à celle de ce dernier (ce qui provient du fait qu'il y a moins d'états disponibles pour fabriquer l'état lié lorsque la mer de Fermi est pleine que lorsqu'elle est vide (figure 9). Par contre, pour une faible valeur du potentiel, $V<V_c$, cet état lié se trouverait en plein dans la bande de conduction ($\varepsilon_L < \frac{K_e^2}{2m}$) et se rapprocherait du continuum du spectre d'absorption lorsque V tend vers zéro.

3) Formes des spectres d'absorption et d'émission

En présence du potentiel V, l'absorption optique est donnée par Im $S(o,\omega)$. Le spectre est représenté sur la figure 10. Il se compose d'un pic discret correspondant au pôle de S suivi d'un continuum démarrant au seuil de Burstein ω_o. L'interaction électron-trou modifie le continuum obtenu pour V = 0 en faisant disparaître la discontinuité au seuil (car Re $S_N(o, \omega_o)$ est infini) et donc en diminuant l'intensité du continuum au voisinage du seuil.

Pour $V>V_c$, ce spectre ressemble à celui d'un isolant étudié en I et n'est pas déraisonnable. Mais pour de faibles potentiels, l'existence d'un pic correspondant au saut d'un électron profond dans un état discret situé dans le continuum semble très bizarre.*

---

* On peut noter que pour V faible l'exciton de Mahan disparaît très vite dès que la quantité de mouvement totale de la paire électron-trou devient non nulle. En effet, le seuil de Im S_N correspondant à

$$\frac{k^2}{2m_e} + \frac{(k-q)^2}{2m_t} \quad \text{pour } |\vec{k}| > K_e$$

s'étale, quand l'angle entre k et q varie, sur une gamme de l'ordre de $\frac{qKe}{m_t}$. La discontinuité de Im S_N n'étant plus un saut brutal, la divergence logarithmique de sa transformée de Hilbert ReS_N s'étale sur une largeur analogue à $\frac{qke}{m_t}$ et il existe une valence minima du

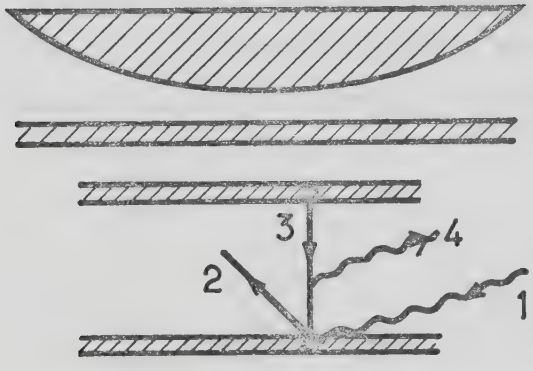


Figure 13

Processus d'un spectre "de raie" X

1. Rayon X dur absorbé
2. Electron profond éjecté
3. Electron d'une autre bande remplissant le trou et laissant un trou dans sa bande
4. Emission d'un rayon X mou

B. INTERACTION ELECTRON-TROU SEULE DANS LE CAS OU LA MASSE DU TROU EST INFINIE

Considérons un trou appartenant à une bande très profonde. Il n'y aura pratiquement pas de recouvrement entre les fonctions d'ondes de coeur de deux sites voisins du réseau. Le trou, restant localisé sur un site, possède donc une énergie constante ce qui revient à lui donner une masse infinie.

1) Formulation du problème

Le problème de l'interaction d'un gaz d'électrons avec un trou infiniment lourd se ramène à celui du comportement du gaz d'électrons dans le potentiel d'une impureté localisée sur le site du trou. L'exciton est alors l'analogue de l'état lié sur l'impureté.

L'absorption optique apparaît comme la réponse transitoire du système constitué par les électrons de conduction à l'application soudaine du potentiel de l'impureté. Le problème peut être formulé en terme de recouvrement de fonction d'onde, comme l'a proposé Friedel [6].

Soit $|n\rangle$ un état propre quelconque des N électrons de conduction en l'absence de l'impureté, décrit par un hamiltonien H_o.
Soit $|\bar{n}\rangle$ un état propre quelconque du système à N électrons dans le potentiel de l'impureté, décrit par $\bar{H} = H_o + V$.
On appellera $|0\rangle$ et $|\bar{0}\rangle$ les états fondamentaux respectifs.
L'opérateur de couplage du système électronique avec le champ de photon

$$\sum_k W_k \, a_k^+ \, b \simeq Wb \sum_k a_k^+ \qquad (19)$$

est directement relié, si l'on suppose l'élément de matrice W_k constant, à la probabilité de créer un électron au voisinage immédiat de l'impureté ; l'absorption est alors donnée par

$$I_A(\omega) = \sum_{\bar{n}} |\langle \bar{n}| \, a^+_{\vec{r}=o} \, |0\rangle|^2 \delta(\omega - \bar{\varepsilon}_n + \varepsilon_o) \qquad (20)$$

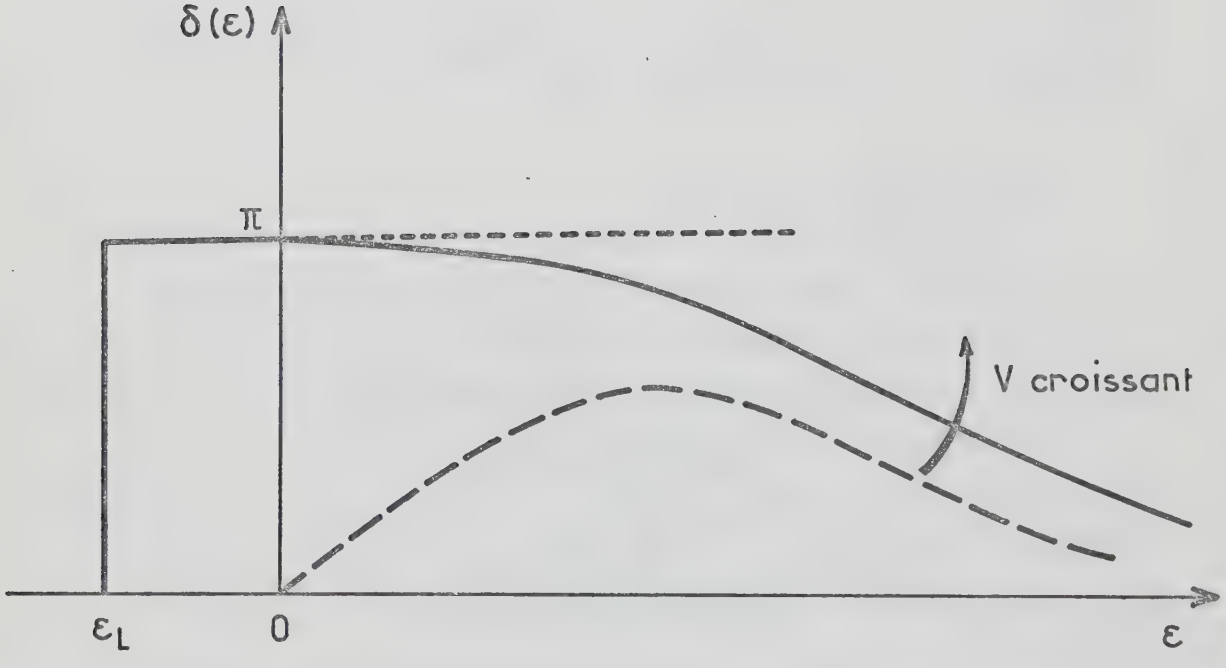


Figure 14

Déphasages pour un potentiel séparable

---- sans état lié

—— avec état lié

En émission, l'électron étant détruit dans la bande de conduction pour retomber dans le trou, on a

$$I_E(\omega) = \sum_n |\langle n| \; a^{\rightarrow}_{r=o} \; |\bar{0}\rangle|^2 \; \delta(\omega - \varepsilon_n + \bar{\varepsilon}_o) \qquad (21)$$

2) Etats propres à un électron en présence du trou

Les états propres à un seul électron sont faciles à décrire. En l'absence du potentiel, les états propres sont des ondes planes. Pour H_o+V, ce sont des ondes de diffusion caractérisés par des déphasages $\delta(\varepsilon_k)$ (7)(8).

Dans tous les cas, $\delta \to 0$ lorsque $\varepsilon_k \to \infty$; lorsque $\varepsilon_k \to 0$, δ tend vers $n\pi$, où n est le nombre d'états liés que peut accomoder l'impureté. Pour le potentiel séparable que nous utilisons ici, il n'existe que des déphasages de symétrie S. Deux cas sont possibles : si $V<V_c$ (pas d'état lié), $\delta \to 0$ à l'origine, et $\delta(\varepsilon)$ a le comportement indiqué sur la figure 14. Si $V>V_c$, il existe un état lié d'énergie ε_L, $\delta \to \pi$ à l'origine, et revient brutalement à 0 pour $\varepsilon = \varepsilon_L < 0$ (figure 14). D'après la règle de Friedel (9), l'impureté décale l'énergie fondamentale des électrons de

$$\Delta = - \int_{-\infty}^{N} \frac{\delta(\varepsilon)}{\pi} \, d\varepsilon \qquad (22)$$

D'autre part, le nombre d'électrons d'énergie inférieure à ε attirés par l'impureté dans son voisinage vaut :

$$\delta n(\varepsilon) = \frac{\delta(\varepsilon)}{\pi} \qquad (23)$$

Si $\mu \to 0$, $\delta n \to 0$ en l'absence d'état lié (électrons dilués dans tout le cristal) ; s'il existe un état lié, $\delta n \to 1$, ce qui correspond bien sûr à l'électron lié à l'impureté.

Il est clair qu'en aucun cas, il ne peut exister d'état lié dans le continuum : celui-ci serait nécessairement élargi et serait au mieux un "état lié virtuel". L'exciton de Mahan n'a donc aucun sens dans le cadre des états à un électron.

3) "Catastrophe d'orthogonalité"

Si les états propres à un électron sont faciles à utiliser, il n'en est pas de même des états à N électrons utilisés dans les expressions (20) et (21) qui permettent de calculer l'absorption.

L'état $|n\rangle$ est en effet représenté par un déterminant de Slater d'ondes planes, alors que $|\bar{n}\rangle$ est un déterminant de Slater d'ondes de diffusion. Le recouvrement de deux déterminants de Slater du type $\langle n|\bar{n}\rangle$ est difficile à évaluer. En fait on sait que ce recouvrement tend vers zéro quand le nombre d'électrons N tend vers l'infini à cause de l'accumulation de facteurs de recouvrement à un électron $\langle k|\bar{k}'\rangle$ inférieurs à 1. Anderson [10] a appelé ce phénomène "catastrophe d'orthogonalité" et a montré en particulier que le recouvrement des deux états fondamentaux valait

$$\langle 0|\bar{0}\rangle = \frac{1}{N^{\delta^2/\pi^2}} \qquad (24)$$

En pratique, pour un nombre de particules N très grand, le nombre d'excitations donnant la même énergie finale $\varepsilon_{\bar{n}}$ est aussi très grand. La somme sur les états excités donne un facteur proportionnel à N^{δ^2/π^2} qui compense la faiblesse de $\langle\bar{n}|n\rangle$ et permet d'obtenir un résultat fini pour $I(\omega)$.

Un phénomène analogue est bien connu en électrodynamique quantique [11] sous le nom de "catastrophe infrarouge" : un électron dévié par le champ d'un noyau émet un nombre infini de photons de basse énergie, l'énergie totale émise restant finie. Ici l'apparition soudaine du potentiel localisé induit l'excitation d'un nombre très grand d'électrons au voisinage de la mer de Fermi, chacun nécessitant une énergie infiniment faible.

De ce fait la formulation de Friedel, bien que très claire dans son principe, semble mal commode, car elle requiert le calcul d'éléments de matrice très singuliers suivi d'une sommation encore plus compliquée sur les différents états finaux de même énergie. Cette formulation a néanmoins le mérite de donner immédiatement la position des seuils.

4) Position des seuils

Si E_G est le gap et μ le potentiel chimique des électrons, le seuil absolu des spectres de bandes d'émission et d'absorption correspond au passage de l'état fondamental $|0\rangle$ à l'état fondamental $|\bar{0}\rangle$ (ou vice-versa), et donc à une énergie

$$\omega_1 = E_G + \mu + \Delta \qquad (25)$$

Si un état lié existe, il est de toute évidence peuplé dans l'état fondamental $|\bar{0}\rangle$. Parmi les autres $|\bar{n}\rangle$ possibles, il en existe toute une classe où cet état lié reste peuplé, qui vont donner un spectre d'absorption continu, de seuil ω_1. Mais il existe aussi une deuxième classe d'états $|\bar{n}\rangle$ où l'état lié est vide, l'électron profond sautant dans un état vide de la bande de conduction : ces derniers donnent un deuxième morceau du spectre d'absorption dont le seuil secondaire ω_2 est décalé de $\mu+|\varepsilon_L|$ par rapport à ω_1

$$\omega_2 = \omega_1 + \mu + \varepsilon_L \qquad (26)$$

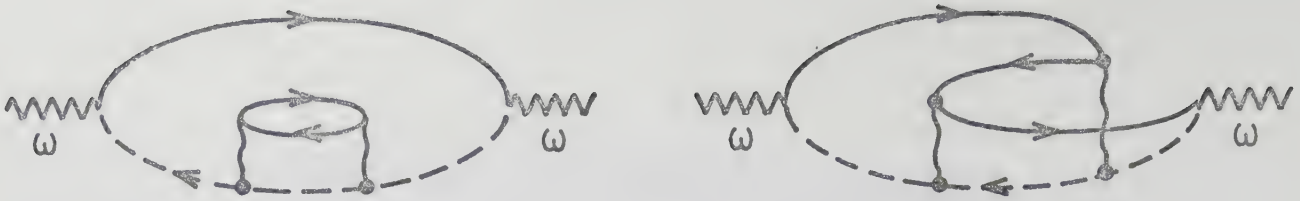
Ce seuil secondaire n'existe évidemment pas en émission, l'état lié étant toujours plein dans l'état initial $|\bar{0}\rangle$.

On remarque que l'interaction dans l'état final décale tous les seuils absolus d'une énergie Δ par rapport au gap $(E_g+\mu)$. Mahan obtenait déjà un décalage du seuil absolu mais qui était uniquement dû à l'existence de l'exciton. Le vrai décalage Δ ne serait apparu qu'après une renormalisation appropriée des propagateurs.

5) Résolution du problème en l'absence d'état lié et pour V faible

Sorti de ces considérations simples, la méthode de Friedel se prête assez mal au calcul de la forme de raie.

En l'absence d'état lié, plusieurs méthodes ont été proposées. Roulet, Nozières et Gavoret [12][13] ont repris le développement diagrammatique de Mahan mais en y incluant les excitations possibles de la mer de Fermi. Aux diagrammes "échelles" précédemment

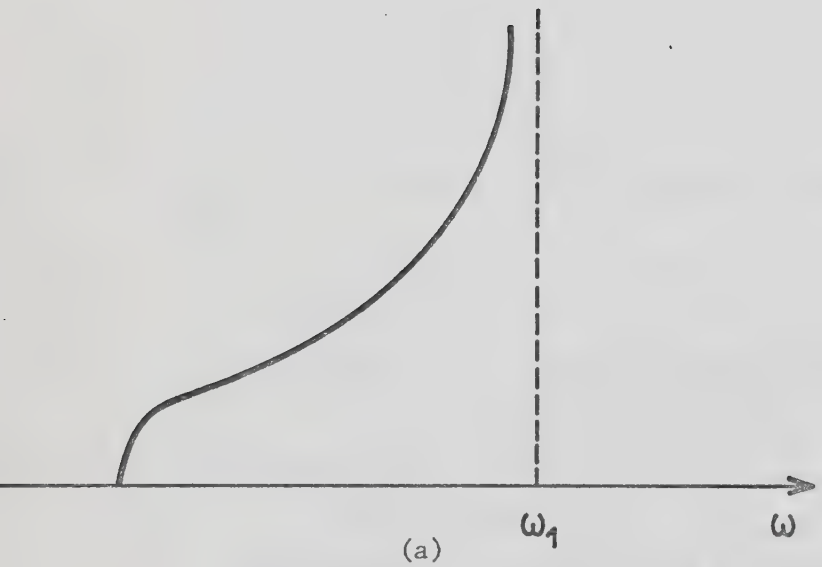


_a_ _b_

Figure 15

Diagrammes du deuxième ordre

(a) renormalisation du propagateur de trou
(b) renormalisation du vertex d'interaction



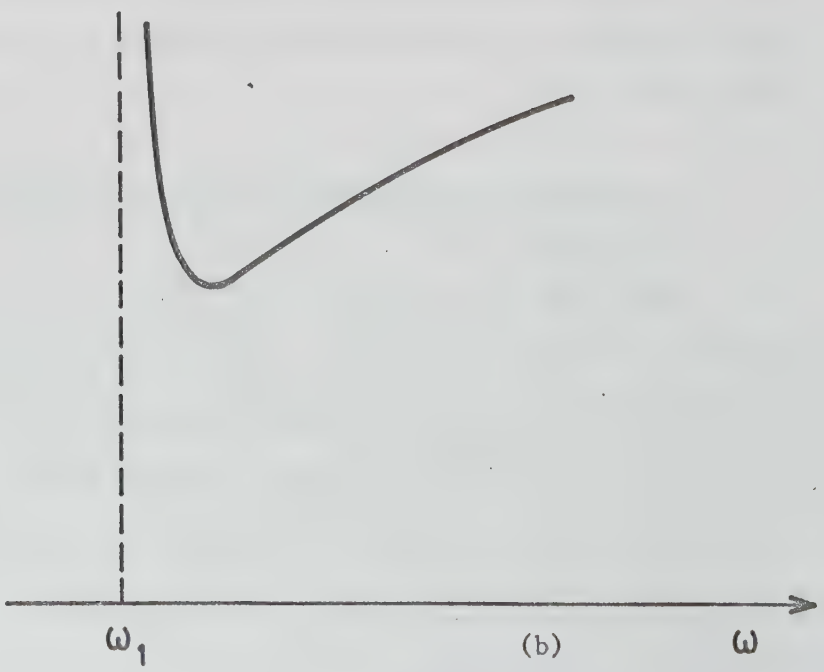


Figure 16

Allure des spectres de bandes au voisinage du seuil

retenus par Mahan, s'ajoutent tous les diagrammes possédant des propagateurs d'électrons allant dans les deux sens du temps. (Comme il n'y a qu'un seul trou, le propagateur de trou, lui, ne peut toujours aller que vers les $t<0$). Ces processus indirects apparaissent seulement à partir des termes du 2ème ordre en interaction (il faut créer et détruire la paire électron-trou de conduction). Au deuxième ordre, ils sont représentés sur la figure 15 et correspondent à la renormalisation du propagateur de trou et du vertex d'interaction. Ce dernier présente au voisinage du seuil une divergence du même type que celle du diagramme échelle du même ordre en interaction. En utilisant la théorie élémentaire des "parquets", R.N.G. ont pu sommer les diagrammes les plus divergents à chaque ordre en interaction électron-trou dans le cas où celle-ci est faible. Ils ont montré que l'exciton de Mahan disparaissait mais qu'il subsistait au seuil une divergence, le spectre étant de la forme

$$I(\omega) \propto \frac{\theta(\pm(\omega-\omega_1))}{(\omega-\omega_1)^{\alpha}} \qquad \text{avec } \alpha = 1 - (\delta n)^2 \tag{27}$$

δn étant lié au déphasage au niveau de Fermi par $\delta n = \frac{\delta}{\Pi} - 1$
Le signe + correspond à l'absorption et - à l'émission.
Ces spectres sont représentés sur la figure 16.

Le déplacement Δ était incorporé dans une renormalisation de l'énergie $- E_G$ du trou, et n'était pas calculé dans cette méthode.

6) Règle d'Hopfield

Hopfield [14] a proposé d'interpréter physiquement δn comme la variation au cours de la transition du nombre de charges localisées autour de l'impureté (ou du trou).

Dans l'état initial, l'électron qui remplit le trou est considéré comme piégé sur l'impureté d'où

$$\delta n_i = \frac{\Pi}{\Pi} = 1$$

Dans l'état final, il a rejoint les électrons de conduction, ces

derniers réagissant avec une variation totale de charge

$$\delta n_f = \frac{\delta}{\pi}$$

D'où au cours de la transition, une variation totale

$$\delta n = \delta n_f - \delta n_i = \frac{\delta}{\pi} - 1 \qquad (28)$$

7) Résolution du problème pour tout V mais sans état lié

Nozières et de Dominicis [15] ont montré que ces résultats pouvaient être retrouvés pour toutes valeurs du potentiel et pas seulement lorsque celui-ci est petit, mais à condition qu'il n'y ait pas d'état lié. Quand la masse du trou est infinie, l'interaction électron-trou peut être considérée comme un terme de diffusion potentielle établi et détruit soudainement : le problème à N corps est alors ramené à un problème à un électron. Leur méthode est fondée sur l'étude du comportement asymptotique de la fonction de Green de l'électron quand le potentiel transitoire du trou est établi sur un temps t'-t très long.

Malheureusement cette méthode peut difficilement être étendue au cas où il existe un état lié, car la fonction de Green G(t) de l'électron possède alors des termes oscillants en $e^{i\varepsilon_L t}$ tandis que la résolution asymptotique de leurs équations suppose un comportement régulier en 1/t aux grands temps.

8) Résolution du problème, pour tout V avec et sans état lié

Pour tourner cette difficulté, nous [16] avons mis au point une méthode de calcul direct de l'absorption (et de l'émission) fondée sur la représentation de Friedel mais évitant le développement sur les états $|\bar{n}\rangle$ à N électrons. On se ramène au calcul d'un unique déterminant N x N obtenu par le développement de $\langle 0|e^{i\bar{H}t}|0\rangle$ en écrivant $\bar{H}$ sous la forme de N hamiltoniens à un électron. Ce sont les éléments de ce déterminant (quantités à un électron) que l'on développe sur la base des états de diffusion. L'existence d'un état lié s'introduit simplement en rajoutant aux états propres de diffusion un état supplémentaire d'énergie constante.

Les détails de cette méthode figurent dans l'article qui est reproduit en première partie de cette thèse. Nous n'en donnerons ici que les résultats essentiels.

On retrouve bien les seuils prévus très simplement par Friedel. Le seuil absolu des spectres d'émission et d'absorption est en

$$\omega_1 = E_G + \mu + \Delta = E_G + \mu - \int_{-\infty}^{\mu} \frac{\delta(\varepsilon)}{\pi} \, d\varepsilon \qquad (29)$$

S'il existe un état lié, on obtient un seuil secondaire d'absorption en

$$\omega_2 = \omega_1 + \mu + |\varepsilon_L| \qquad (30)$$

Dans tous les cas, l'allure du spectre au voisinage du seuil est toujours donnée par la règle d'Hopfield

$$I(\omega) = \frac{\theta(\pm(\omega-\omega_o))}{(\omega-\omega_o)^{\alpha}} \qquad (31)$$

avec $\alpha = 1-\delta n^2$

Le signe + correspond à l'absorption et - à l'émission.
δn est le nombre <u>total</u> d'électrons qu'il faut amener dans la bande de conduction <u>et</u> dans l'état lié pour rétablir l'équilibre.

Pour le seuil absolu en émission ou en absorption, l'état lié, s'il existe, est toujours peuplé au départ ou à l'arrivée, et par un raisonnement analogue à celui exposé en l'absence d'état lié, la variation δn du nombre d'électrons au voisinage du trou reste égale à

$$\delta n = \frac{\delta}{\Pi} - 1 \qquad (32)$$

Le seuil secondaire d'absorption correspond à une transition où l'état lié existe dans l'état final mais est vide. L'excès d'électrons au voisinage du trou dans l'état final n'est donc que de $\frac{\delta}{\Pi} - 1$ (et non de $\frac{\delta}{\Pi}$ comme dans le cas du seuil absolu) d'où

$$\delta n = \left(\frac{\delta}{\Pi} - 1\right) - 1 = \frac{\delta}{\Pi} - 2 \qquad (33)$$

Comme les seules valeurs des déphasages que l'on peut obtenir avec un potentiel séparable sont comprises entre 0 et Π, le spectre d'absorption comporte donc en ce cas un <u>pic</u> au seuil absolu ω_1 alors que le deuxième seuil apparaît comme un <u>épaulement</u> de pente

infinie ou nulle (figure 17) (cette dernière singularité sera complètement effacée par l'interaction électron-électron).

On peut regarder ce que deviennent ces résultats dans deux cas limites simples : une bande de conduction vide ou une bande de conduction très remplie.

9) Passage du métal à l'isolant

Lorsque l'énergie de Fermi tend vers zéro, on doit retrouver les résultats du paragraphe I obtenus pour un isolant et montrer ainsi comment le spectre se déforme continûment de l'isolant au métal. Deux cas se présentent suivant la force de l'interaction électron-trou.

i) Le potentiel n'est pas assez fort pour qu'un état lié puisse exister. Dans ce cas, le déphasage au niveau de Fermi tend vers zéro. L'exposant critique du spectre de bande tend donc aussi vers zéro, pour s'annuler exactement lorsque la bande de conduction est vide : la singularité au seuil du métal disparaît totalement pour l'isolant. Au fur et à mesure que la bande se remplit, le seuil se déplace vers les hautes énergies de $\mu + \Delta = \int_0^{\mu} \frac{\pi - \delta}{\pi} d\varepsilon > 0$

une divergence au seuil apparaissant d'abord très fine pour s'élargir ensuite (figure 18).

ii) En présence d'un état lié, le potentiel au niveau de Fermi tend vers Π quand la bande de conduction se vide. Pour une bande vide, le seuil absolu du spectre est en

$$\omega_1 = E_G \text{ ou } \omega_1 = E_G - |\varepsilon_L|$$

il se déplace vers les hautes énergies de

$$\int_0^{\mu} \frac{\pi - \delta}{\pi} d\varepsilon$$

au fur et à mesure que la mer de Fermi se remplit.

Le seuil secondaire d'absorption est en E_G pour une énergie de Fermi nulle et se déplace aussi vers les hautes énergies de

$$\int_0^{\mu} \frac{2\pi - \delta}{\pi} d\varepsilon$$

donc plus vite que ω_1.

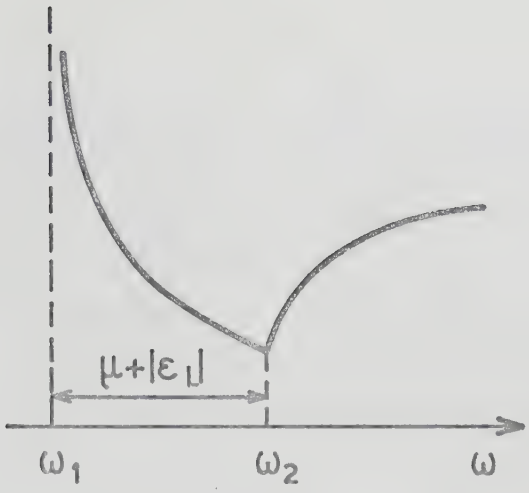


Figure 17

Singularités aux seuils des spectres
d'absorption lorsqu'il existe un état lié

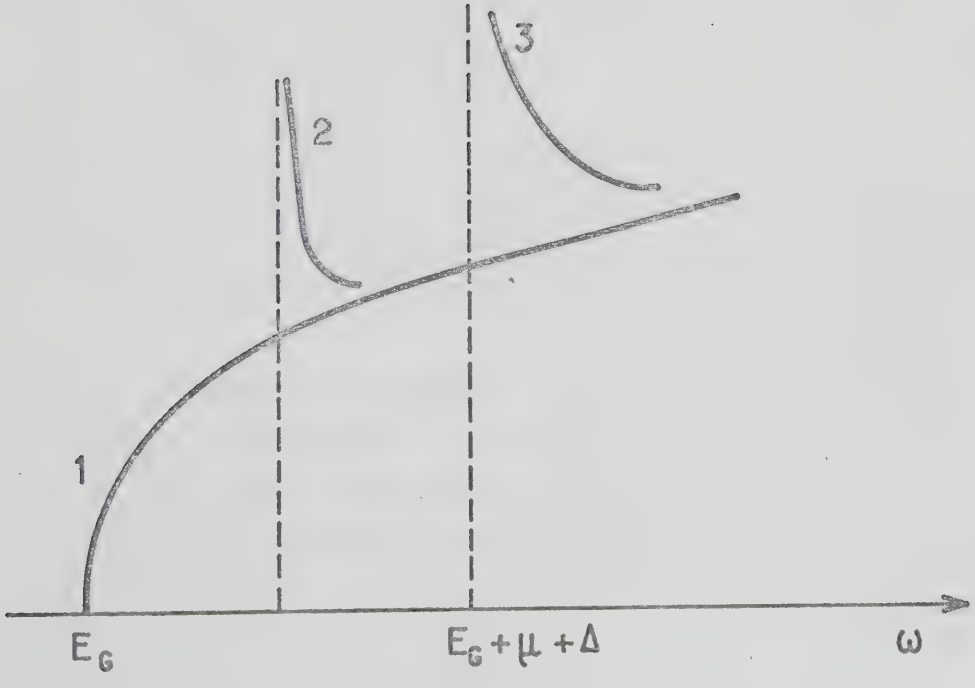


Figure 18

Spectre d'absorption de bande sans état lié
1 pour une bande de conduction vide
2 et 3 pour une bande de conduction de plus en plus remplie

L'exposant critique du seuil absolu tend vers 1, et on retrouve bien le pic de l'isolant ; celui du seuil secondaire tend vers zéro : le spectre y demarre de zéro avec une pente infinie comme pour le continuum de l'isolant. Les deux seuils se déplacent vers les hautes énergies au fur et à mesure que le nombre d'électrons de conduction croît, en s'écartant de plus en plus ; mais l'écart entre les deux se comble par élargissement du pic du seuil absolu (figure 19).

10) Cas d'une bande de conduction très pleine

Lorsque le niveau de Fermi croît, son déphasage tend vers zéro qu'il y ait un état lié ou non.

Pour le spectre de bande, la singularité au seuil absolu s'est tellement réduite qu'elle a presque disparu ; au seuil secondaire, la courbe est parfaitement régulière avec une rupture de pente nulle. Les électrons au niveau de Fermi ont une énergie cinétique telle que la présence du trou modifie très peu leur mouvement.

11) Spectre de raie

Par un calcul analogue, on peut étudier ce qu'il se passe aux seuils des spectres de raies. Rappelons que ceux-ci correspondent à la transition d'un trou entre deux niveaux profonds sans modification du nombre des électrons de conduction. Pour simplifier on admet que le potentiel du trou le plus profond est négligeable devant l'autre. Le problème revient alors à étudier la réponse des électrons de conduction à la création ou la destruction d'un brusque potentiel.

Expérimentalement, seuls les spectres d'émission de raie sont observables. (Un électron tombe dans le trou profond). Néanmoins l'étude des spectres "de raies" d'absorption a quand même un intérêt de principe, car elle nous renseigne sur la partie imaginaire du propagateur de trou en présence d'une interaction électron-trou.

Si E_o est la variation d'énergie du trou nu, les spectres d'absorption et d'émission de raies ont un seuil absolu en

$$\Delta_1 = E_o + \Delta \qquad (34)$$

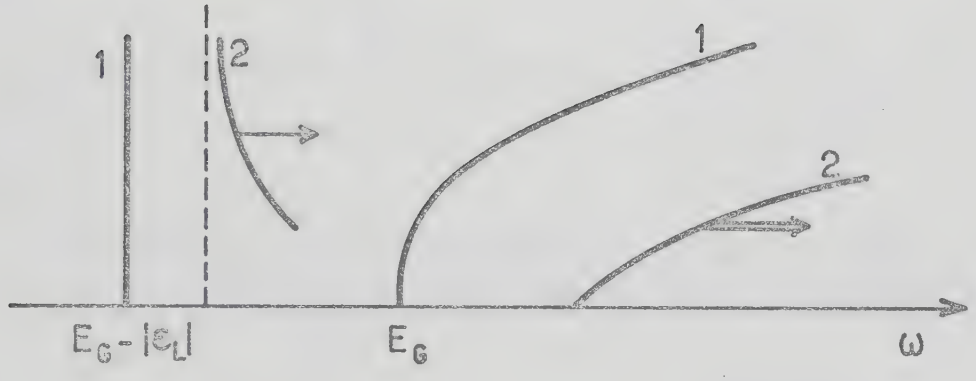


Figure 19

Spectre d'absorption de bande en présence d'état lié. Le niveau de Fermi croît de 1 en 2

S'il existe un état lié, le spectre d'absorption possède un seuil secondaire décalé de

$\mu + |\varepsilon_L|$ en

$$\Delta_2 = E_o + \mu + |\varepsilon_L| + \Delta \qquad (35)$$

La forme du spectre au voisinage des seuils est toujours donnée par la règle d'Hopfield

$$I(\omega) \propto \frac{1}{(\omega-\omega_1)^\alpha} \qquad \alpha = 1-\delta n^2 \qquad (36)$$

où δn est la variation de charge au voisinage de trou.
Pour le seuil principal,

$$\delta n = \delta/\Pi \qquad (37)$$

Pour le seuil secondaire d'absorption qui correspond à un état lié vide, on trouve :

$$\delta n = \frac{\delta}{\Pi} - 1 \qquad (38)$$

Comme pour un potentiel séparable $0<\delta<\Pi$, les spectres de raies possèdent un pic à chaque seuil (figure 20).

12) Conclusion

En conclusion, la singularité observée au seuil absolu des spectres de bande peut être interprétée, dans le cas où un niveau lié excitonique existe, comme un élargissement Auger de la raie discrète d'exciton, par un processus du type

photon → exciton + paire électron-trou de conduction

Quand la densité n des électrons de conduction est très grande, ces effets sont si importants que l'exciton en perd son identité. La singularité au seuil absolu est alors très faible et le seuil secondaire à peine marqué : le souvenir d'un état lié est pratiquement effacé.

De toutes façons, l'exciton n'existe qu'en couplage fort. Dans le cas considéré ici ($m_t \to \infty$, pas d'interaction électron-électron) son énergie est indépendante de la densité n, alors que

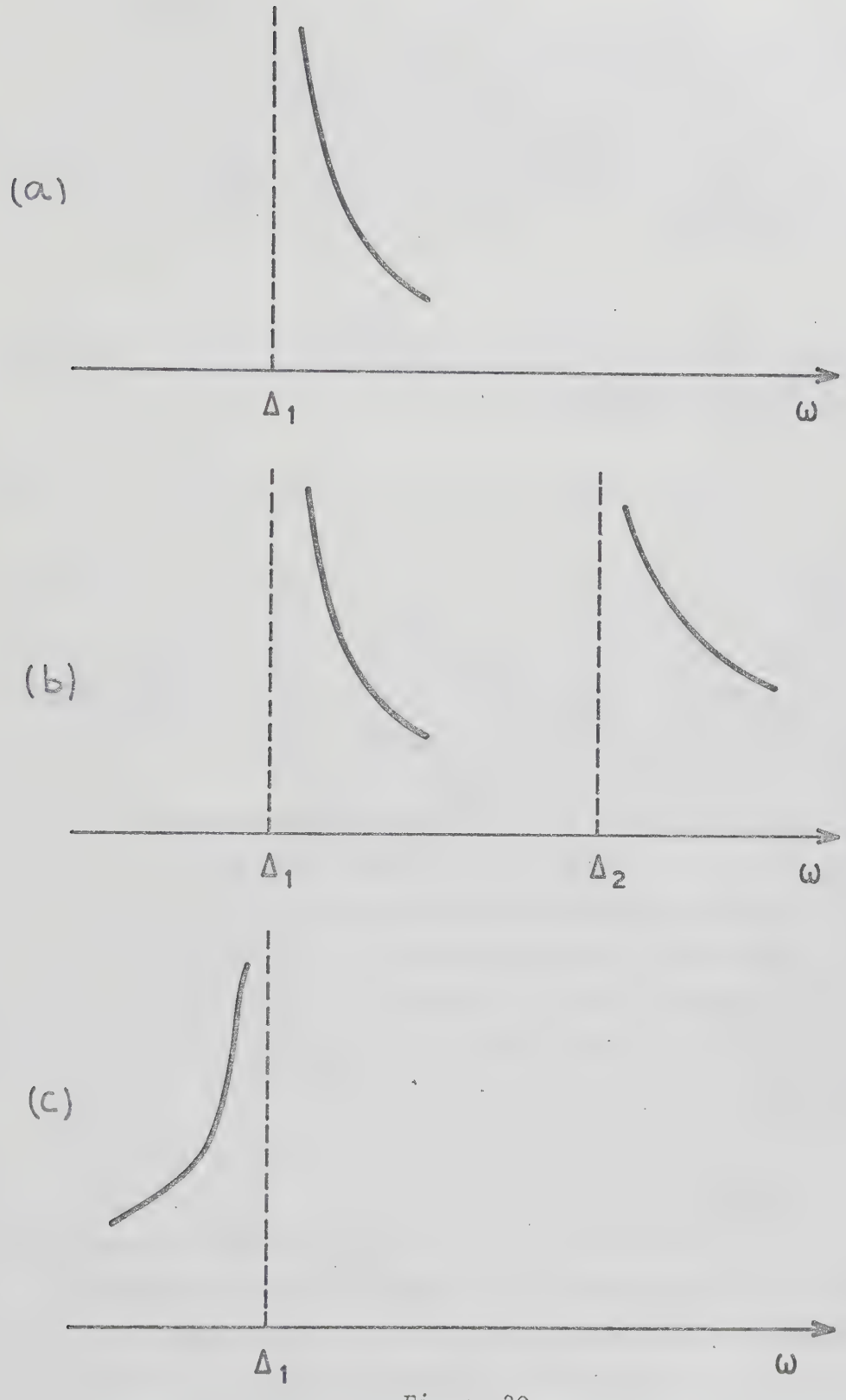


Figure 20

Allure des spectres "de raie" au voisinage des seuils

(a) absorption sans état lié
(b) absorption avec état lié
(c) émission avec ou sans état lié

l' "exciton" obtenu avec une mer de Fermi gelée dépendait de n (Re S_N en dépendant).

Nous voyons donc que le modèle de Mahan est irréaliste : en appliquant le principe d'exclusion sans traiter sur le même pied tous les électrons, on introduit des effets factices surtout en couplage faible.

C. INFLUENCE DU RECUL DU TROU : INTERACTION ELECTRON-TROU SEULE ET MASSE DE TROU FINIE

Si on tient compte de la masse finie m_t du trou, le problème est plus complexe. En effet lorsque la masse du diffuseur est infinie, une collision ne l'affecte pas. Comme il peut absorber une quantité de mouvement arbitraire, il n'y a aucune corrélation entre deux collisions électroniques successives. Les électrons sont parfaitement indépendants (toujours dans le cas où l'interaction électron-électron est nulle). Par contre si le trou peut se déplacer, chaque diffusion d'un électron sur le trou marque la quantité de mouvement du trou et modifie sa trajectoire. Elle affecte par là la diffusion de l'électron suivant. Les électrons interagissent entre eux grâce à cette "mémoire" du trou.

Ce problème est analogue à celui de l'effet Kondo [17]. Mais ici c'est la position du trou qui joue le rôle du spin comme "mémoire". Dans les deux cas, la complexité du problème vient de l'existence d'un degré de liberté interne pour le diffuseur (spin ou position).

1) "Self energy" du trou

Les conséquences sur le trou de son interaction avec le gaz d'électrons se déduisent de sa "self energy" $\Sigma(\varepsilon,q)$, le propagateur de trou renormalisé s'écrivant

$$g_t = g_t^o + g_t^o \Sigma g_t = \frac{1}{\frac{1}{g_t^o} - \Sigma} \qquad (39)$$

où g_t^o est le propagateur de trou nu.

Dans la mesure où le couplage V est petit, $\sum$ est une faible perturbation ; le mouvement du trou peut alors se décrire comme celui d'une particule "habillée" par son interaction avec les électrons. Cet habillage se manifeste de deux façons :

. une variation de l'énergie $\varepsilon_k^t = k^2/2m_t$, qui devient égale à la racine $\tilde{\varepsilon}_k^t$ de l'équation

$$\tilde{\varepsilon}_k^t = \frac{k^2}{2m_t} - \mathrm{Re}\ \sum (\tilde{\varepsilon}_k^t, k) \qquad (40)$$

. un élargissement de niveau, équivalent à une durée de vie finie τ_k donnée par

$$\frac{\hbar}{2\tau_k} = \mathrm{Im}\ \sum(\tilde{\varepsilon}_k^t, k) \qquad (41)$$

k reste un bon nombre quantique pour décrire le trou habillé.

Toujours pour V petit, il est raisonnable de penser que $\tilde{\varepsilon}_k^t$ est minimum pour k = 0 : autrement dit l'état fondamental du système N électrons + 1 trou correspond à un trou habillé de moment k = 0. Pour k petit, on peut alors développer $\tilde{\varepsilon}_k^t$ en puissance de k.

$$\tilde{\varepsilon}_k^t = \varepsilon_o + \frac{k^2}{2m^*_t} \qquad (42)$$

$\varepsilon_o = - R_e \sum(0, \varepsilon_o)$ détermine l'énergie fondamentale du trou (liée au déplacement du seuil d'absorption). m^*_t est la masse effective du trou habillé de son nuage d'électrons. L'ordre de grandeur de m^*_t et de τ_k sera discuté aux paragraphes suivants.

Il faut souligner que toute cette analyse repose sur l'hypothèse que le trou "habillé" est une entité réelle, correspondant à un pic bien défini dans la densité spectrale Im g, c'est-à-dire en fin de compte à l'idée que l'état fondamental correspond à un trou habillé libre de moment k = 0. Il est vraisemblable que cette situation reste valable tant qu'il n'existe pas d'état lié, ce qui suppose $V<V_c$. Si le potentiel V est suffisamment fort pour créer un exciton, la situation est beaucoup plus complexe et reste mal comprise. Nous discuterons ce point rapidement à la fin de cette section. Pour l'instant nous nous limiterons au cas où il n'existe pas d'état lié.

a) Masse effective du trou

Elle est donnée par le développement en k de $\sum$.

$$\frac{1}{m^*_t} = \frac{1}{m_t} - \frac{d^2}{dk^2} \text{Re} \sum (\tilde{\varepsilon}_k, k)\Big|_{k=0} \qquad (43)$$

On peut avoir une idée qualitative des corrections apportées en regardant les termes de $\sum$ d'ordre le plus bas en V.

Le terme du premier ordre en V correspond à l'approximation Hartree-Fock (figure 21a). La "self energy" $\sum^{(1)}(\varepsilon,k)$ est constante et vaut -NV. Elle donne simplement une contribution à ε_o sans affecter ni la masse ni le temps de vie du trou.

Le terme du deuxième ordre en V correspond à la création puis à la destruction d'une paire électron-trou (figure 21b). Il vaut

$$\sum^{(2)}(\varepsilon,k) = -V^2 \sum_q \sum_{k_1 < K_e < |\vec{k_1}+\vec{q}|} \frac{1}{\varepsilon - \frac{(\vec{k}-\vec{q})^2}{2m_t} - \frac{(\vec{k_1}+\vec{q})^2}{2m_e} + \frac{k_1^2}{2m_e} - i\delta}$$

On l'exprime facilement à l'aide du facteur de forme dynamique des électrons

$$B(q,\omega) = \sum_{k<K_F<|\vec{k}+\vec{q}|} \delta\left(\omega - \varepsilon(\vec{k}+\vec{q}) + \varepsilon(k)\right) \qquad (45)$$

On voit en effet que

$$\sum^{(2)}(\varepsilon,k) = -V^2 \sum_q \int_0^\infty d\omega \; \frac{B(q,\omega)}{\varepsilon - \frac{(\vec{k}-\vec{q})^2}{2m_t} - \omega - i\delta} \qquad (46)$$

Au deuxième ordre en V, la variation correspondante de $\tilde{\varepsilon}^t_k$ est

$$\delta\tilde{\varepsilon}_k = V^2 \sum_q \int d\omega \; \frac{B(q,\omega)}{\frac{k^2}{2m_t} - \frac{(k-q)^2}{2m_t} - \omega - i\delta} \qquad (47)$$

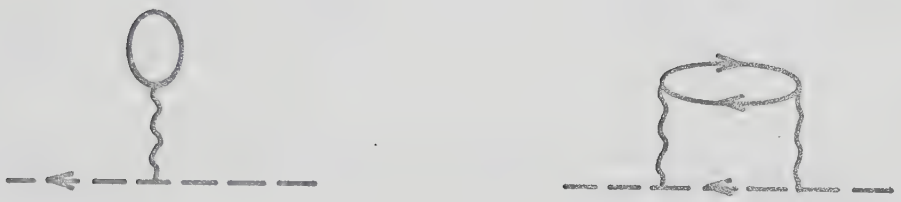


Figure 21

Self-energy du trou

(a) premier ordre

(b) deuxième ordre

Pour $q \ll K_F$ on sait que [18]

$$B(q,\omega) = \begin{cases} \nu_o \dfrac{\omega}{qv_F} & \text{pour } 0 < \omega < qv_F \\ 0 \text{ autrement} \end{cases} \qquad (48)$$

où ν_o et V_F sont la densité d'états et la vitesse des électrons au niveau de Fermi. Pour avoir une idée qualitative de $\delta\tilde{\varepsilon}_k^t$ nous remplaçons B par cette expression en coupant la sommation sur q à $q = K_F$:

$$\delta\tilde{\varepsilon}_k = - \nu_o V^2 \sum_{q<K_F} \int_0^{qv_F} d\omega \; \frac{\omega}{qv_F} \; \frac{1}{\omega + \dfrac{q^2}{2m_t} - \dfrac{qk\cos\theta}{m_t}} \qquad (49)$$

où θ est l'angle entre k et q. La masse effective s'obtient en développant à l'ordre k^2. Les intégrations sont alors élémentaires et conduisent à

$$\frac{m_t}{m_t^*} - 1 \simeq - \frac{4 \nu_o V^2}{3} \sum_{q<K_F} \frac{qv_F}{2\left[qv_F + \dfrac{q^2}{2m_t}\right]^2} \sim - \nu_o^2 V^2 \qquad (50)$$

(les détails du calcul n'ont pas grand intérêt, vu la forme approchée de B utilisée). La quasi-particule est donc plus lourde que le trou nu. On est tenté d'assigner cette masse supplémentaire au nuage d'électrons entraîné par le trou. Une telle interprétation doit être utilisée avec prudence : en effet, la diffusion $(m_t^* - m_t)$ est proportionnelle à m_t et $\to \infty$ si le trou devient infiniment lourd, le couplage électron-trou conduit à une variation relative de m_t, non pas à une simple correction additive. A la limite, si V dépasse une certaine valeur critique, la masse effective peut même devenir négative. En fait le calcul au deuxième ordre n'est déjà certainement plus valable. La notion de masse effective garde probablement un sens, tant que V reste inférieur à la valeur critique V_c qui correspond à la formation d'un état lié.

b) Durée de vie du trou

La "self energy" permet d'évaluer aussi l'élargissement du niveau de la quasi particule dû à l'existence d'une durée de vie finie pour ce niveau.

Pour cela, il suffit de calculer la partie imaginaire de $\sum^{(2)}$, qui se déduit de (44).

$$\mathrm{Im}\ \sum^{(2)} = \pi V^2 \sum_q B(q, \varepsilon - \varepsilon^t_{k-q}) \qquad (51)$$

Lorsque k et ε sont petits ($k \ll k_F$, $\varepsilon < \frac{k^2}{2m_t}$), B peut être remplacé par sa forme approchée (48). On trouve ainsi que

$$\mathrm{Im}\ \sum^{(2)} = \pi\ \nu_o\ V^2 \sum_{p < \sqrt{2m_t \varepsilon}} \frac{\varepsilon - \varepsilon^t_p}{v_F |p+k|} \qquad (52)$$

La forme exacte de $\mathrm{Im}\sum$ n'a guère d'intérêt. Lorsque $\varepsilon < \varepsilon^t_k$, on vérifie que

$$\mathrm{Im}\ \sum^{(2)} (k, \varepsilon) \propto \frac{\nu_o V^2 m_t}{v_F}\ \varepsilon^2 \sqrt{\frac{\varepsilon}{\varepsilon^t_k}}\ \theta(\varepsilon) \qquad (53)$$

La densité spectrale demarre au seuil en $\varepsilon^{5/2}$.

La durée de vie de la quasi-particule trou est

$$\frac{1}{\tau} = 2\ \mathrm{Im}\ \sum^{(2)} (k, \varepsilon^t_k) \simeq \frac{\nu_o V^2 m_t}{v_F}\ (\varepsilon^t_k)^2 \qquad (54)$$

Quand k tend vers zéro, les quasiparticules sont de mieux en mieux définies ($\tau\ \varepsilon^t_k$ tendant vers l'infini).

Si on se place maintenant à la limite k = 0, la partie imaginaire de la self energy vaut

$$\mathrm{Im}\ \sum(0, \varepsilon) \simeq \frac{\nu_o V^2 m_t}{4\pi v_F}\ \varepsilon^2\ \theta(\varepsilon) \qquad (55)$$

La densité spectrale demarre en ε^2.

On retrouve bien un temps de vie infini pour le niveau fondamental. En pratique, ces résultats ne sont valables que si la sommation sur p dans (52) est limitée à un domaine de rayon $\lesssim K_F$, c'est-à-dire pour $\varepsilon < K_F^2/2m_t$. Pour des énergies supérieures, $\mathrm{Im}\Sigma^{(2)}$ se sature, d'autant plus vite que m_t est plus grand.

Ayant estimé les modifications apportées au propagateur de trou par l'interaction avec les électrons de conduction, on est en mesure de discuter la forme des spectres en l'absence d'état lié.

2) Spectre de raie en l'absence d'état lié

Comme on l'a vu, le spectre dit "de raie", correspondant à une transition sans apport d'électron de conduction, n'est autre que la densité spectrale du trou. Si la quantité de mouvement k du trou est finie, on a

$$I(\omega) \propto \frac{\mathrm{Im}\Sigma(q,\omega)}{(\omega - \tilde{\varepsilon}_k^t)^2 + V^2\, \mathrm{Im}^2\Sigma(q,\omega)} \qquad (56)$$

La courbe démarre en $\omega^{5/2}$ au seuil et a un pic pour l'énergie $\tilde{\varepsilon}_k^t$ (figure 22).

En fait, ce problème est académique car dans la pratique le photon n'excite que des états de vecteur d'onde nul. Le démarrage du spectre au voisinage du seuil fait dans ce cas intervenir

$$\mathrm{Im}\, g_t(0,\omega) \propto \lim_{\delta \to 0} \left| \frac{\alpha\omega^2 + \delta}{\omega^2 + (\alpha\omega^2 + \delta)^2} \right| \theta(\omega) \qquad (57)$$

$$= \Pi\delta(\omega) + \alpha\theta(\omega)$$

(On a mesuré ω à partir du bas de bande ε_o et on a posé $\mathrm{Im}\Sigma(o,\omega) = \alpha\omega^2$).

On voit que le spectre conserve un pic discret à l'origine, comme en l'absence d'interactions. Il apparaît en outre une composante continue, d'intensité α indépendante de ω. D'après (55) α est proportionnel à la masse du trou m_t : la composante continue est donc d'autant plus grande que le trou est plus lourd. Si ω

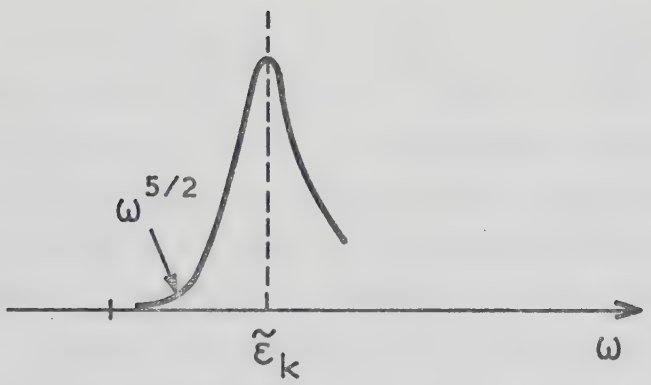


Figure 22

Densité spectrale du trou de moment $k \neq 0$ habillé d'électrons

augmente, $\mathrm{Im}\Sigma$ sature pour $\omega > \frac{K_F^2}{2m_t}$ et cette partie continue se met à décroître. On a le comportement indiqué sur la figure 23 : un pic de hauteur $\sim m_t$ et de largeur $\sim 1/m_t$. Si le trou devient infiniment lourd, le continuum se redresse et se resserre pour tendre à la limite vers la singularité discutée au paragraphe B. Celle-ci apparaît donc comme une résonance du spectre continu d'amplitude proportionnelle à m_t et de largeur $1/m_t$.

Le passage à la limite de l'isolant ($K_F \to 0$) est aussi très naturel : la largeur de la partie continue diminue progressivement, et à la limite, il ne reste plus que le pic discret caractéristique d'un trou isolé.

3) Spectre de bande en l'absence d'état lié

Le processus primaire d'absorption ou d'émission d'un photon, qui ne tient compte d'aucune interaction dans l'état final, correspond à la formation ou la destruction d'un trou de moment $k > K_e$, moment de Fermi des électrons (le photon ne pouvant fournir aucune quantité de mouvement à l'électron éjecté)(figure 24a). Le seuil correspondant, ou "seuil direct" vaut alors

$$\omega_d = E_G + K_e^2 \left(\frac{1}{2m_t} + \frac{1}{2m_e} \right) \qquad (58)$$

Le spectre est donné par la densité d'états tronquée à ω_d.

Si maintenant on tient compte de l'interaction électron-trou, plusieurs effets importants apparaissent. D'abord on a vu que tout état de trou habillé de moment k non nul avait une durée de vie finie et était donc élargi (sauf le niveau fondamental k = 0), d'où un élargissement du seuil direct ω_d. D'autre part, les électrons de la mer de Fermi peuvent encaisser une quantité de mouvement inférieure à $2K_e$ sans dépense d'énergie, ce qui rend la transition indirecte de l'état profond k = 0 au niveau de Fermi possible (figure 24b). Le seuil correspondant, situé à

$$\omega_i = E_G + \frac{K_e^2}{2m_e} \qquad (59)$$

correspond manifestement au seuil absolu du spectre (transition du fondamental à N électrons au fondamental à (N+1) électrons + 1 trou).

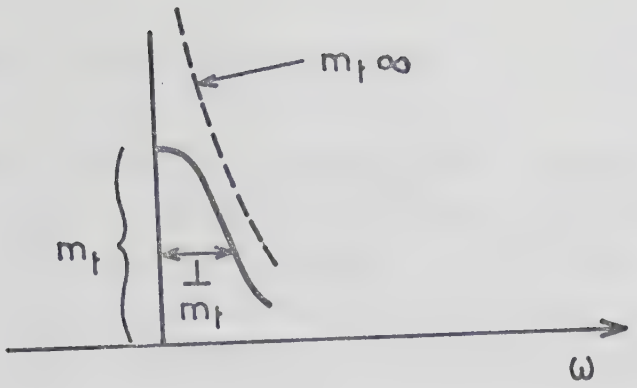
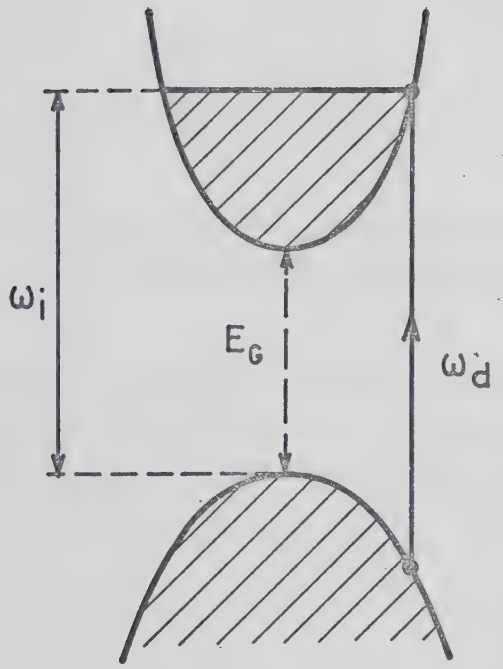
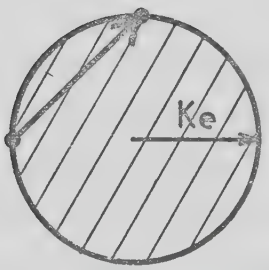


Figure 23

Densité spectrale d'un trou de moment nul habillé d'électrons



_a_



_b_

Figure 24

(a) Seuils direct et indirect

(b) Excitation de la mer de Fermi accompagnant une transition indirecte

Les électrons de conduction provoquent donc une queue Auger entre ω_d et ω_i.

En plus de ces deux effets simples, il y a possibilité d'une résonance de l'élément de matrice de l'excitation (figure 25) du genre de celle discutée quand la masse du trou est infinie [19][20]. L'analyse de ce phénomène requiert la sommation de toute une classe de diagrammes. Celle-ci n'est possible que lorsque l'interaction électron-trou V est faible. Nous avons analysé le problème avec Roulet, Gavoret et Nozières [21]. On peut montrer que les deux énergies qui jouent un rôle physiquement important sont l'énergie de recul du trou $\frac{K_e^2}{2m_t}$ et l'énergie Δ de l'exciton de Mahan (qui représente aussi la largeur de la singularité quand la masse du trou tend vers l'infini).

. Si $\frac{K_e^2}{2m_t} > \Delta$ ou plus précisément si ν_o V Log $\frac{m_e}{m_t} \ll 1$, les seuils directs et indirects sont très écartés et il n'y a aucune résonance.

. Si $\frac{K_e^2}{2m_t} \sim \Delta$ ou ν_o V Log $\frac{m_e}{m_t} \sim 1$ une bosse se développe autour du seuil direct.

. Enfin lorsque la masse du trou devient infinie, les seuils directs et indirects sont confondus et on retrouve la divergence étudiée dans le paragraphe B.

On voit donc clairement comment la singularité se développe au fur et à mesure que la bande du trou devient de plus en plus plate (figure 26).

On peut noter que si la densité d'électrons diminue, toutes ces complications, dues à la présence des électrons, disparaissent : les deux seuils se confondent, il n'y a plus d'effet Auger, plus d'élargissement du niveau de trou, et l'on retrouve bien le spectre ordinaire d'un isolant.

4) Influence d'un état lié

La situation est en ce cas beaucoup plus complexe (elle est réminiscente du problème du positronium [22][23][24] dans un métal). L'état fondamental ne peut plus se décrire comme possédant

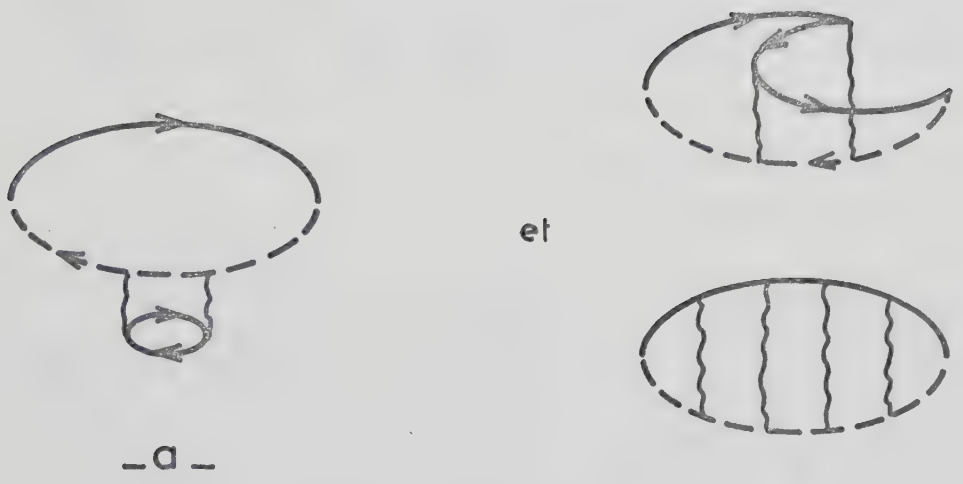
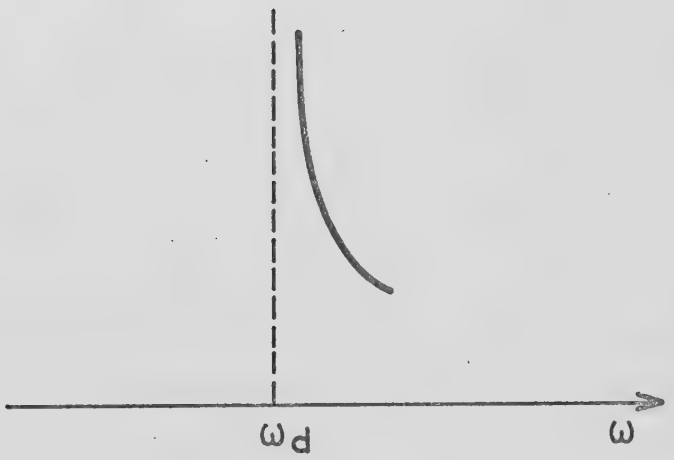


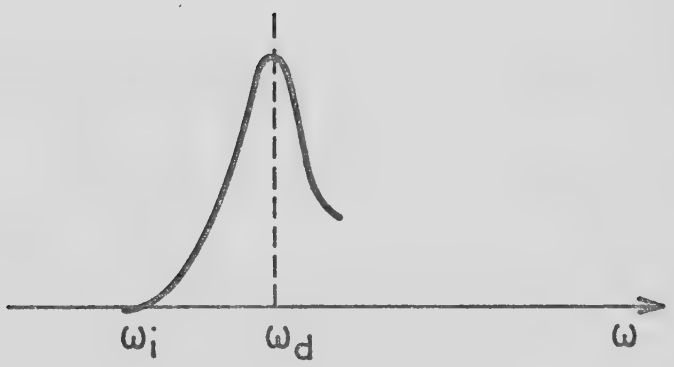
Figure 25

(a) Elargissement du niveau de trou

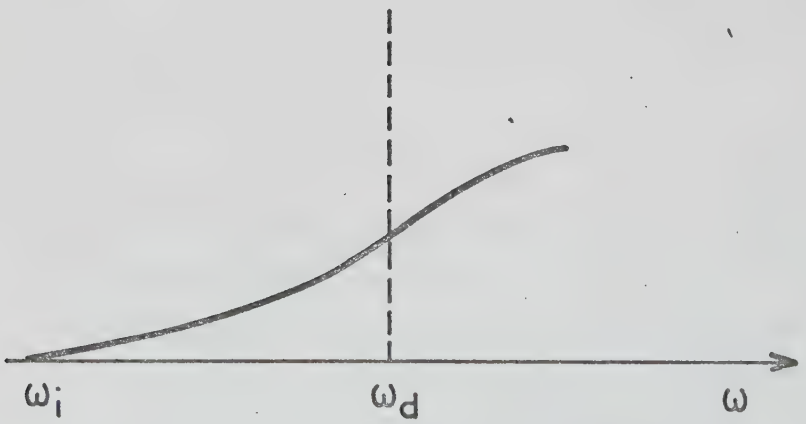
(b) Résonance de l'excitation



$$\frac{m_e}{m_t} = 0$$



$$V_o V \log \frac{m_e}{m_t} \sim 1$$



$$V_o V \log \frac{m_e}{m_t} \ll 1$$

Figure 26

Disparition de la singularité au seuil du spectre d'absorption lorsque la masse du trou diminue

un trou libre "habillé" de moment k = 0. Pour des k très élevés, la notion de quasi-particules reste certainement valable, la largeur de l'état étant notablement inférieure à son énergie. Si k diminue et devient de l'ordre de l'inverse du rayon de l'état lié, l'élargissement est énorme, et l'identification d'un pic dans la densité spectrale de g (k,ε) devient impossible. Pour k = 0, le spectre de g est certainement très plat. Près du seuil, $\mathrm{Img}(k,\varepsilon)$ dépend vraisemblablement peu de k : le trou créé peut toujours prendre dans la mer de Fermi un électron de moment k pour fabriquer son état lié. D'où un spectre "de raie" très plat, qui doit se redresser peu à peu lorsque $m_t \to \infty$ pour rejoindre la singularité décrite au paragraphe B. En tout état de cause, le seuil secondaire est certainement effacé, les trous libres "habillés" étant par trop élargis. La situation est analogue pour le spectre de bande, où le seuil direct perd tout son sens.

Le comportement du spectre près du seuil est difficile à analyser (une discussion qualitative aux ordres les plus bas n'a aucun sens !), et nous n'avons pas été capables d'en dégager les éléments importants, de montrer en particulier comment il évoluait lorsque $m_t \to \infty$ ou $\varepsilon_F \to 0$. Tout au plus peut-on affirmer que l'existence d'une masse finie est un facteur d'élargissement certain pour toutes les singularités.

D. INFLUENCE DE L'INTERACTION ELECTRON-ELECTRON

Jusqu'à présent nous n'avons considéré que l'attraction électron-trou, mais nous savons que l'interaction électron-électron doit à la fois renormaliser le propagateur de trou et l'interaction électron-trou elle-même. On peut se demander comment ces renormalisations vont affecter les singularités obtenues précédemment.

1) Notion de quasiparticule

En l'absence d'état lié, le seuil des spectres de bande correspond au saut de l'électron au niveau de Fermi et la

singularité est due aux excitations de paires électron-trou de conduction au voisinage du niveau de Fermi. Pour de tels électrons, la notion de quasiparticules est parfaitement justifiée. Donc pour tenir compte de l'interaction électron-électron il suffira de remplacer les électrons de conduction par des quasiparticules. Il est alors facile de voir qu'au voisinage des seuils, l'effet sera faible, la forme singulière des spectres subsistant. Si l'on s'éloigne des seuils d'une énergie de l'ordre de l'énergie de Fermi, la notion de quasiparticule n'est plus valable. Il faudrait alors faire intervenir explicitement la structure très complexe des électrons de conduction (résonance collective des électrons sur l'impureté du type plasmarons... [25][26] etc.). Mais de toutes façons ceci se passe déjà trop loin des seuils, qui étaient notre propos.

2) Effet d'écran

En plus de la renormalisation des électrons en quasiparticules, il faut renormaliser l'interaction électron-trou. D'un point de vue qualitatif, on peut utiliser l'approximation RPA statique : le potentiel V nu doit être remplacé par un potentiel effectif [27] (figure 27).

$$\frac{V}{1+VB'} \simeq \frac{4\pi e^2}{q^2+q_D^2} \qquad (60)$$

où B' est la contribution de la bulle élémentaire - excitation d'un électron de conduction - que l'on a supposée constante pour simplifier. On définit ainsi le vecteur d'ondes q_D correspondant au rayon d'écran. Les électrons jouent un rôle d'écran en se masquant l'un l'autre une partie de la charge du trou.

C'est surtout l'exciton qui sera sensible à cet affaiblissement du potentiel. Son énergie sera diminuée et l'effet peut être tel que l'exciton disparaisse : l'allure des spectres est alors nettement modifiée.

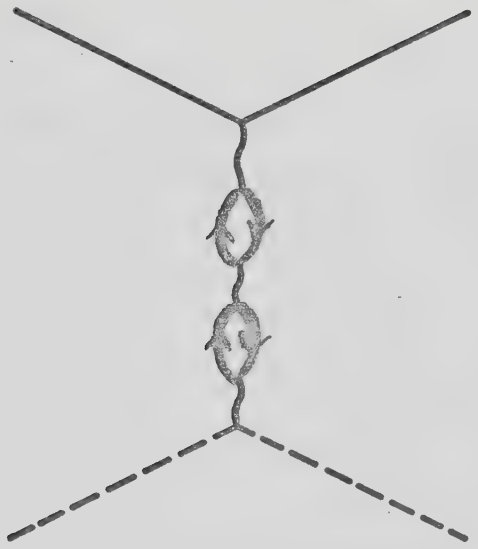


Figure 27

Renormalisation de l'interaction électron-trou
par l'interaction électron-électron

En utilisant le critère de Mott [28] on peut dire que si $q_D a_o << 1$, le rayon de Bohr a_o est beaucoup plus petit que la distance d'écran, l'électron de l'exciton ne sentira pas l'écrantage dû aux autres électrons et l'exciton sera stable. A l'opposé si $q_D a_o >> 1$, aucun électron ne pourra être piégé sur le trou, ils se trouveront tous dans la mer de Fermi. L'écrantage augmentant avec la densité des électrons, un exciton pourra exister dans un gaz d'électrons peu dense, alors qu'il sera détruit par un gaz très dense.

3) Effet Auger

En plus de la diminution de l'énergie de l'exciton, on observe un élargissement de tous les niveaux, même si la masse du trou est infinie, par un processus du type

(état e-t) → (état e-t)' + p électrons excités

représenté sur la figure 28.

Le niveau lié, s'il existe, perdra ainsi sa finesse par cette forme d'effet Auger. Le seuil absolu des spectres d'absorption et d'émission ne doit pas être très sensible à cet élargissement car il correspond à la transition entre les deux états fondamentaux, avec et sans trou. Ces états étant bien définis, on conserve donc un démarrage brutal des spectres (pour une masse de trou infinie) avec une singularité inchangée, l'exposant critique α étant toujours relié à la variation de charge δn qu'il faut amener pour rétablir l'équilibre. Par contre le seuil secondaire disparaîtra à cause de l'élargissement de tous les niveaux - qui ne sont pas fondamentaux -.

De toute évidence, ces effets d'interaction électron-électron sont liés à la densité électronique et deviendront négligeables quand le niveau de Fermi tendra vers zéro. Toute la discussion sur la déformation continue du spectre de l'isolant à celui d'un métal reste donc valable à condition de rajouter l'influence de l'effet d'écran qui finira par faire disparaître l'exciton qui pouvait exister dans l'isolant.

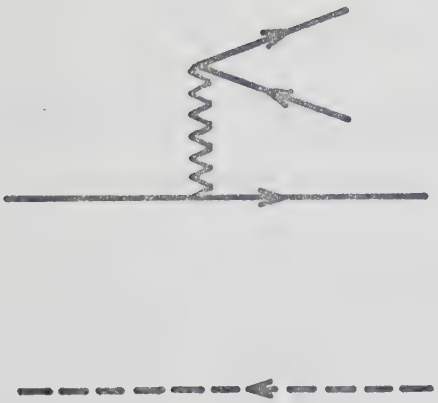


Figure 28

Processus Auger

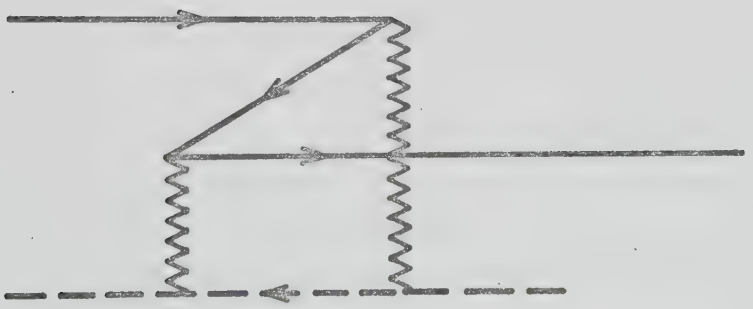


Figure 29

Renormalisation de l'interaction électron-trou

E. LIMITE DES FORTES DENSITES

Nous venons de voir que pour une densité électronique n très grande, l'interaction électron-électron détruisait l'exciton à la fois par l'effet d'écran et par un élargissement du niveau provoqué par les collisions électron-électron.

De toute manière, si l'énergie Fermi E_F est beaucoup plus grande que l'énergie de l'exciton, l'influence de la résonance de l'attraction électron-trou sera négligeable pour les quasiparticules voisines du niveau de Fermi.

A la limite pour n très élevé, l'interaction électron-trou pourra être considérée comme une simple perturbation et traitée à ce titre à l'ordre le plus bas. Le terme du premier ordre en interaction correspond à l'approximation Hartree-Fock (figure 21a) : il rajoute à l'énergie du trou $\frac{k^2}{2m_t}$ un terme constant. Les termes du deuxième ordre consistent à exciter puis détruire une paire électron-trou de conduction. L'un des termes revient à renormaliser l'interaction électron-trou (figure 29) tandis que l'autre (21b) "habille" le trou.

Dans le cas intermédiaire (V_o V $\sim$ 1 et $E_F \sim \varepsilon_{exc}$) le calcul de perturbation converge mal. De toutes façons, c'est une région où l'on sait déjà mal calculer l'énergie de corrélation des électrons : a fortiori il ne faut pas s'étonner d'avoir du mal à calculer la "self energy" du trou.

III. SYSTEME CONSTITUE DE N ELECTRONS ET N TROUS

Cette interaction peut correspondre au cas expérimental où l'on envoie un rayonnement très intense sur un échantillon : de nombreuses paires électron-trou sont continuellement créées et malgré leur recombinaison on en a, à chaque instant, un grand nombre.

A. DESCRIPTION QUALITATIVE DE LA NATURE DU SYSTEME

1) Masse de trou infinie

Envisageons d'abord le cas où les trous sont infiniment lourds. Ils sont localisés sur des sites et le problème est alors analogue à celui des impuretés. Les fonctions d'ondes électroniques des états liés sur chaque site d'impuretés ont un recouvrement d'autant plus grand que les sites sont plus rapprochés. Les électrons peuvent alors passer d'un site à l'autre. Le niveau lié, qui était infiniment étroit dans le cas où il n'existait qu'un seul trou, s'élargit en bande analogue à une bande d'impuretés.

Soit n la densité de trous et a_o le rayon de Bohr de l'état lié. Si n est très faible, il est clair que les électrons et les trous vont se grouper en excitons. Un électron sentira essentiellement le potentiel du trou au voisinage duquel il est, les autres trous étant très loin. Le recouvrement des fonctions d'onde des états liés étant quasi nul, l'électron aura une probabilité très faible de sauter sur un autre site, et le niveau excitonique sera très peu élargi. (A cause de l'interaction répulsive électron-électron, on n'a en pratique qu'un seul électron par site : le problème peut donc être traité comme si les électrons n'avaient pas de spin). Tout ceci restera vrai tant que $na_o^3 \ll 1$.

Dans la limite opposée, $na_o^3 \gg 1$, les trous sont très denses. Il y en a plusieurs sur une distance de l'ordre du rayon de Bohr

de l'exciton. Les électrons peuvent facilement passer d'un site à l'autre. Le recouvrement des fonctions d'onde des états liés est très grand et la bande d'exciton se fond dans le continuum. L'énergie cinétique de ces électrons étant prépondérante, le potentiel d'attraction du trou pourra être traité comme une perturbation. Le gap entre le niveau lié et le continuum a disparu, la "bande d'impureté" donnant seulement naissance à une queue dans la bande de conduction. On a dans ce cas un gaz d'électrons quasi libres.

2) Masse de trou finie

Si les trous appartiennent à la bande de valence, leur masse est alors du même ordre de grandeur que celle des électrons et, comme les électrons, ils peuvent se déplacer et acquérir une énergie cinétique.

Pour $na_o^3 \ll 1$, un électron sentira essentiellement le potentiel d'un seul trou et s'y fixera pour former un exciton, les excitons un peu denses interagiront peu entre eux. Contrairement au cas précédent, la masse de l'exciton étant maintenant finie, l'édifice excitonique pourra se déplacer en bloc et posséder une énergie cinétique non nulle. Le niveau excitonique va donc s'élargir en une bande.

A l'opposé pour $na_o^3 \gg 1$, les excitons vont disparaître. Chaque électron est sensible au potentiel de plusieurs trous et ne pourra se fixer sur aucun ; l'ensemble des électrons et des trous formera un double plasma en interaction de Coulomb. A la limite si la densité est très grande l'énergie cinétique des particules sera prépondérante et l'interaction de Coulomb pourra être traitée à l'ordre le plus bas.

Ce problème est du type transition de Mott [28]. Quand la densité augmente on passe d'une phase isolante formée d'un ensemble d'excitons où chaque électron est lié à un trou particulier, à une phase conductrice où tous les électrons et tous les trous sont mis en commun pour former un double plasma. La position exacte de la transition et son mécanisme sont mal compris. La

transition de conductivité à T = 0 est probablement brutale mais il est impossible de décrire correctement cette région de la transition car toutes les quantités y sont du même ordre de grandeur.

B. EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE

1) Cas du plasma

Intéressons-nous d'abord au cas limite où $na_o^3 >> 1$. Les particules ont une très forte énergie cinétique et les interactions de Coulomb électron-trou et électron-électron peuvent être considérées comme des perturbations.

A la limite des très grandes densités, l'approximation Hartree-Fock suffit et l'énergie fondamentale E_{pl} du système est de la forme (figure 30)

$$\frac{E_{pl}}{N} = \alpha\, n^{2/3} - \beta n^{1/3} \qquad (61)$$

Cette courbe n'est en fait correcte que pour n très grand. Elle présente un minimum pour une densité n_o telle qu'elle ne représente déjà plus quantitativement le plasma ; néanmoins son allure générale doit correspondre à la réalité puisqu'elle tend bien vers l'infini aux grandes densités (énergie cinétique) et vers zéro par valeur négative aux faibles densités (énergie d'interaction).

Pour avoir une représentation plus quantitative au voisinage du minimum, il faut pousser le développement de perturbation à tous les ordres en introduisant l'énergie de corrélation (calculée par exemple en approximation RPA [29] comme pour le gaz d'électrons). L'allure de la courbe demeure la même, mais l'énergie du minimum a diminué.

2) Cas d'un ensemble d'excitons

Si maintenant on s'intéresse à l'autre limite $na_o^3 << 1$, les électrons et les trous sont associés en excitons. Si leur densité est très très faible, ils n'interagissent pas entre eux et leur

énergie vaut l'énergie de l'exciton libre. Si n augmente, on a vu que, par effet d'écran dû à l'interaction électron-électron, l'énergie de liaison de l'exciton diminuait. La courbe donnant l'énergie E/N d'un ensemble de N excitons démarre donc pour n nul à l'énergie de l'exciton pour croître ensuite. Elle finit par couper la courbe donnant l'énergie du plasma.

En fait, la situation est vraisemblablement plus compliquée. Par analogie avec la molécule d'hydrogène, deux excitons peuvent s'unir pour former un biexciton. L'énergie de liaison est faible mais non nulle, ce qui fait que lorsque la densité tend vers zéro le système sera composé de biexcitons qui est l'édifice d'électron et de trou d'énergie minimale. Dès que la densité augmente, les biexcitons se repoussent et leur énergie croît ; ils se dissocient à une certaine densité n'_o en excitons (figure 30). Cette transition biexciton-exciton peut être brutale à température nulle. Dans la discussion qualitative qui nous intéresse, nous ignorerons cette complication supplémentaire.

3) Equilibre

Même si l'on irradie très fortement un semiconducteur, l'excitation est en général trop faible pour que le nombre N de trous créés corresponde à une forte densité si ceux-ci sont répartis dans tout l'échantillon de volume V. Plusieurs états sont a priori possibles pour le système :

. soit un état gazeux de densité N/V faible. C'est une phase où les électrons et les trous s'associent en excitons et, comme toutes particules gazeuses, se répartissent dans tout l'échantillon ;

. soit un état "liquide", conducteur où les électrons et les trous se rassemblent en certaines régions de l'échantillon dans un volume V' inférieur à V. Leur densité $\frac{N}{V'}$, est si grande que les excitons perdent leur identité ;

. soit encore les deux phases précédentes coexistent à la même pression (condition nécessaire pour que l'équilibre soit possible).

A température nulle, l'équilibre thermodynamique correspond à une situation où l'énergie du système sera minimum. Deux cas

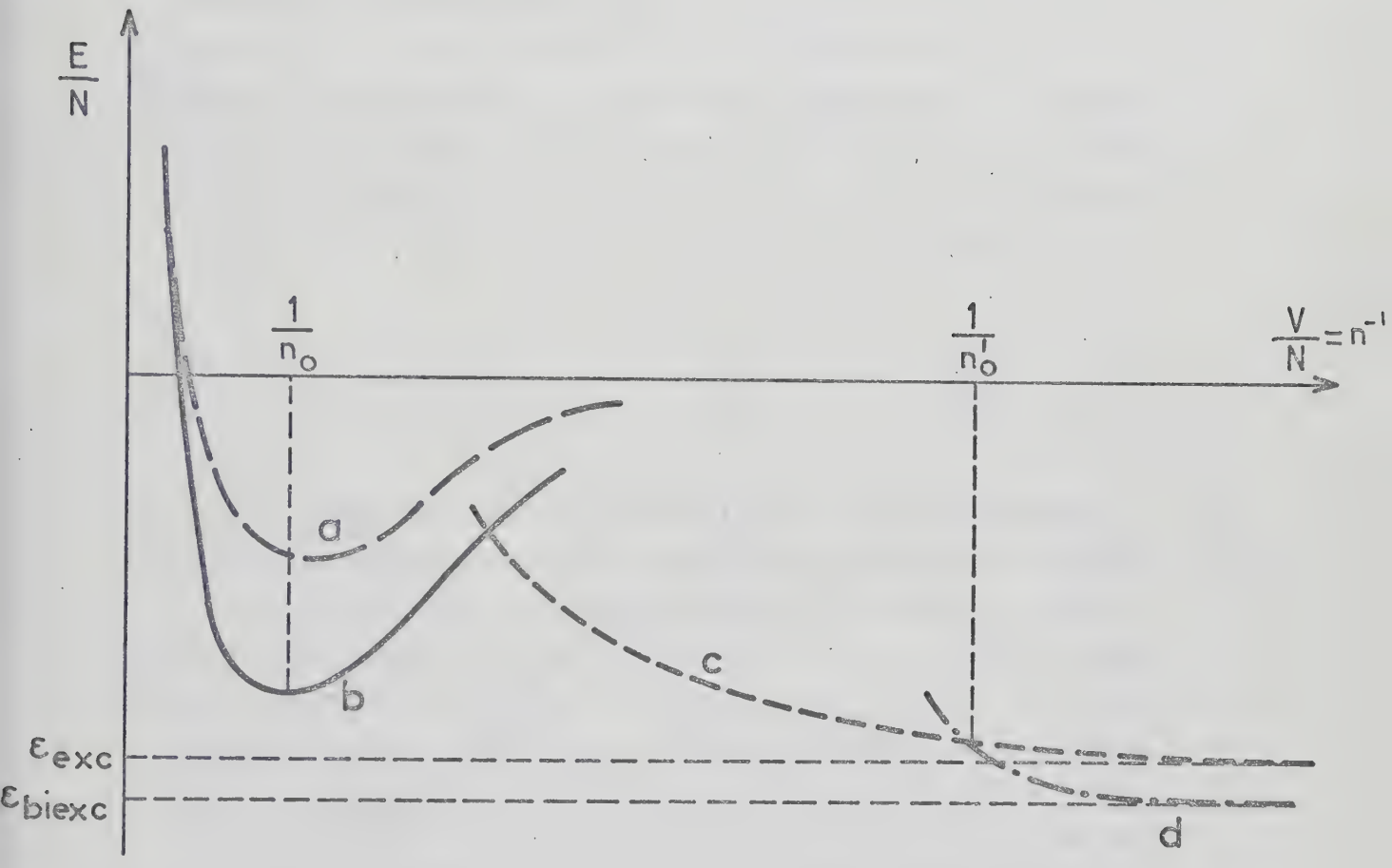


Figure 30

(a) Energie Hartree-Fock d'un plasma

(b) Energie R.P.A. d'un plasma

(c) Energie d'un ensemble d'excitons

(d) Energie d'un ensemble de biexcitons

se présentent :

. si le minimum de l'énergie du plasma est inférieure à l'énergie de l'exciton libre pour toute densité $\frac{N}{V}$ inférieure à n_o, on aura condensation du gaz d'excitons en plasma conducteur. La densité de la phase liquide à l'équilibre sera celle qui correspondra au minimum de l'énergie $E_{min} = N\, f(n_o)$. Le système des N électrons et N trous se rassemblera en "gouttes" de plasma dans certaines régions de l'échantillon. Comme pour un vrai liquide, la densité de paires électron-trou sera constante dans ces gouttes et égale à n_o. On peut vérifier que la pression est bien nulle dans le liquide et dans le gaz : d'une part il n'y a pas d'exciton et d'autre part la pression du liquide est donnée par

$$p = -\frac{\partial E}{\partial V} = -n_o^2 \left.\frac{\partial f(n)}{\partial n}\right|_{n_o} = 0 \qquad (62)$$

. Supposons maintenant que l'énergie de l'exciton libre soit inférieure à l'énergie du plasma. Pour une densité très faible le système sera composé d'une seule phase excitonique. Pour une densité plus forte, $n>n_o$ (ce cas est très académique puisqu'il ne peut être atteint expérimentalement faute d'excitation suffisante), le système ne pouvant se détendre sera forcément un plasma dans tout l'échantillon. Entre les deux il existera une région où l'on aura séparation en deux phases, plasma et gaz d'excitons, qui correspondront à un état d'énergie minimale. Comme dans tout équilibre liquide-vapeur, la pression du système est constante pour une température donnée et est liée à la pente de la bitangente aux courbes donnant l'énergie du liquide et du gaz en fonction de $\frac{V}{N}$. Soient n_1 et n_2 les densités correspondant au point de contact (figure 31). Si $n_2<n<n_1$ il y a coexistence du gaz d'excitons et des gouttes de plasma à une pression indépendante de n [30].

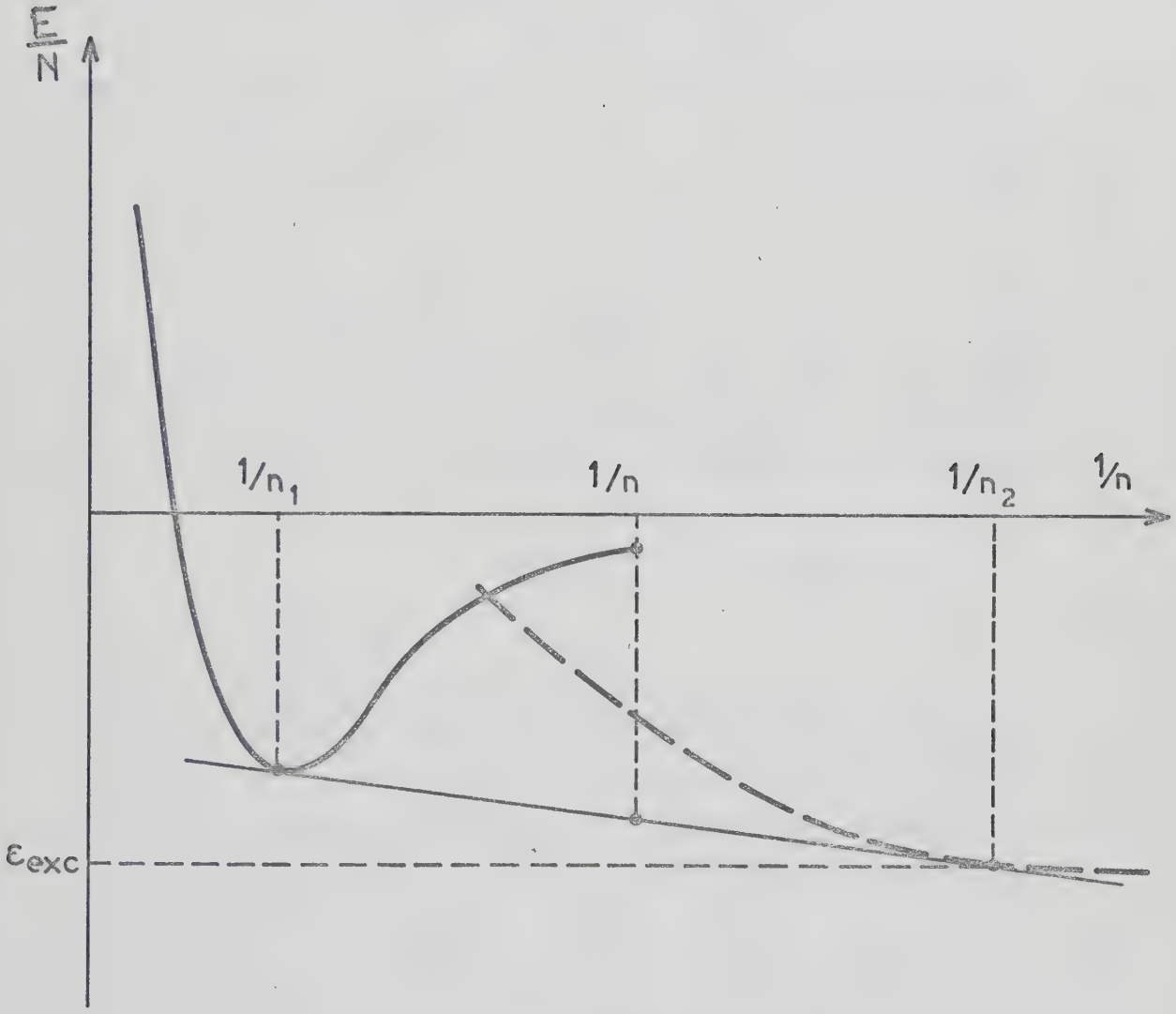


Figure 31

Séparation du système en une phase liquide et une phase gazeuse pour des densités intermédiaires $n_2 < n < n_1$

C. FORME DES SPECTRES DE RECOMBINAISON

Expérimentalement on irradie très fortement un échantillon et on observe la lumière de recombinaison due au processus

N paires électron-trou → N-1 paires + photon

Si la transition a lieu dans un semiconducteur à gap indirect, elle doit être accompagnée de l'émission d'un phonon de bord de zone (figure 32). Ceci se traduit essentiellement par le fait que la quantité de mouvement de l'électron et celle du trou ne sont plus reliées, la différence étant toujours absorbée par le phonon dont l'énergie ne varie pratiquement pas (bord de zone). C'est une différence importante par rapport au cas précédemment étudié.

Pour un système composé d'une phase unique d'excitons très diluée, on observe un spectre de raie dont la largeur à température nulle est contrôlée par l'interaction exciton-exciton. Quand la température croît, tant que kT sera inférieure à l'énergie de l'exciton, il n'y aura pas ionisation de l'exciton et la raie précédente sera simplement élargie thermiquement avec une forme en

$$\sqrt{\omega - \varepsilon_{exc}} \quad \exp\left(-\frac{\omega - \varepsilon_{exc}}{kT}\right) \qquad (63)$$

Si l'on a une seule phase conductrice très dense, l'énergie cinétique est prépondérante et l'on peut à la limite négliger l'énergie potentielle (ou la prendre constante). En supposant les éléments de matrice de la transition constants, la forme du spectre de recombinaison est donnée par

$$I(\omega) = \sum_{\substack{k<K_e \\ k'<K_t}} \delta(\omega - \varepsilon_k^{\,e} - \varepsilon_{k'}^{\,t}) \qquad (64)$$

K_e et K_t sont les moments de Fermi des électrons et des trous. On obtient une raie large (de largeur $\mu_e+\mu_t$), de forme très différente de la fine raie d'exciton.

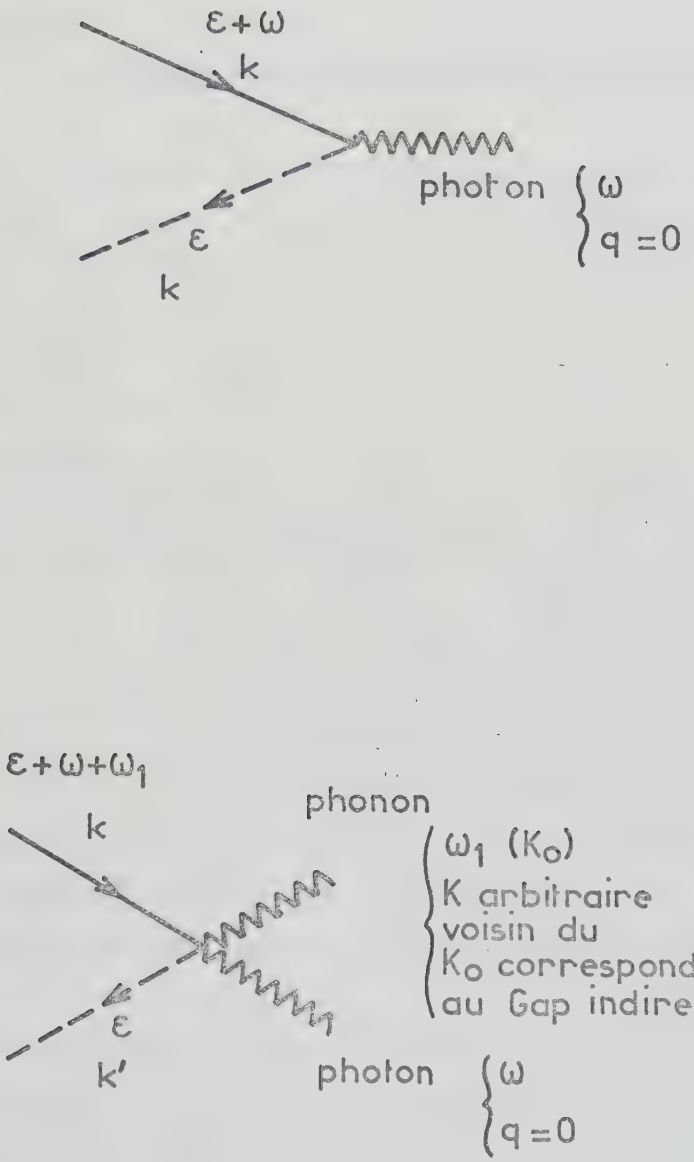


Figure 32

Processus de recombinaison avec et sans phonon

Pour une phase conductrice de densité moyenne, le calcul est compliqué car il faut tenir compte de l'interaction d'échange. De plus le seuil inférieur de la raie est surement élargi par effet Auger. Il n'y aura a priori aucune singularité au seuil supérieur, les masses d'électrons et de trous étant finies.

D. SITUATIONS RENCONTREES EXPERIMENTALEMENT

Le plus souvent l'énergie de l'exciton est nettement inférieure au minimum de l'énergie du plasma. De plus les excitations que l'on sait réaliser sont trop faibles pour fabriquer des densités dans l'échantillon telles qu'ils puissent coexister un gaz d'excitons et des gouttes de plasma. Donc en général on observe une raie de recombinaison d'excitons.

Il semble que dans des semiconducteurs comme le Germanium, on rencontre la situation inverse, l'énergie du plasma peut être inférieure à celle de l'exciton.[31] Quels sont les problèmes qu'on peut alors se poser ?

1) A température nulle, il faut pouvoir calculer avec précision l'énergie du plasma en fonction de la densité pour pouvoir montrer qu'elle est bien inférieure à l'énergie de l'exciton libre. Si c'est le cas, on sait que la pression dans le liquide doit être nulle et que par conséquent la densité des gouttes doit correspondre au minimum de la courbe E/N en fonction de n. Il ne reste plus alors qu'à comparer l'énergie et la densité trouvées aux valeurs expérimentales.

2) Pour une température finie, des états excités d'énergie supérieure peuvent se peupler. L'état gazeux formé d'excitons coexistera avec les gouttes. Il y a évaporation du liquide en excitons. Si la température est assez forte, on pourra même avoir dissociation thermique des excitons en électrons et trous gazeux. D'où un double problème : d'une part tracer le diagramme de phase de gouttes et en trouver la température critique, d'autre part déterminer la nature exacte du gaz (excitons, biexcitons, porteurs libres, etc.).

Notons que cette transition liquide gaz est très différente de la transition de Mott. Celle-ci n'est d'ailleurs plus brutale à température finie, le passage d'un isolant à un conducteur étant toujours élargi par l'excitation thermique de porteurs libres. Le problème n'en reste pas moins de "placer" le point critique par rapport à cette transition. Autrement dit, le fluide critique est-il très conducteur ou non, plus du côté "plasma" ou du côté "gaz neutre". Il semble que ce soit le premier cas qui soit réalisé, la vapeur subissant une transition de Mott atténuée avant d'atteindre le point critique.

3) Enfin on peut chercher à déterminer la forme des raies de recombinaison, ce qui revient à étudier les spectres d'émission optique pour un état initial constitué par N électrons et N trous.

IV. CONCLUSION

Toute la discussion précédente s'articule autour d'un thème commun : que deviennent les niveaux d'excitons en présence de porteurs libres (électrons ou trous ou les deux à la fois). Même dans le cadre qualitatif où nous nous sommes placés, c'est un problème extrêmement vaste, essentiellement compliqué par la difficulté de traiter ensemble l'interaction électron-électron, l'interaction électron-trou et le recul possible des trous au cours de la diffusion des électrons sur eux.

Dans ce travail, nous nous sommes principalement intéressés à deux aspects particuliers.

1) D'une part nous avons étudié le système constitué par un trou unique de masse infinie et par un ensemble d'électrons. Nous avons cherché à déterminer la forme des spectres d'absorption et d'émission au voisinage des seuils. Comme les singularités obtenues dépendent uniquement de l'excitation des électrons au voisinage de la mer de Fermi par le potentiel du trou, nous avons négligé l'interaction électron-électron en remplaçant les électrons par des quasiparticules.

Les résultats qualitatifs ont été rappelés dans le paragraphe II. Les calculs explicites des singularités ne seront pas repris et

figurent dans un article donné comme première partie.
2) D'autre part, nous nous sommes intéressés à des systèmes neutres, très denses, d'électrons et de trous. Nous avons montré qu'à T = 0, dans des semiconducteurs du type Germanium, l'état stable était celui d'un double plasma en calculant le minimum de son énergie totale, y compris l'énergie de corrélation, et en le comparant à l'énergie de l'exciton. Puis nous avons étudié l'évaporation de ce plasma lorsqu'on augmente la température en nous intéressant plus particulièrement à la nature du gaz obtenu et à la détermination de la température critique de la transition liquide-gaz.

Ceci sera développé dans la deuxième partie ; le calcul de l'énergie de corrélation du plasma, ayant déjà fait l'objet d'une publication [32], sera simplement résumé, cette dernière figurant en appendice.

Ces deux problèmes sont assez déconnectés l'un de l'autre. Dans le premier on a surtout cherché à faire une étude qualitative des phénomènes tandis que dans le second, qui a directement surgi des travaux expérimentaux de Benoît à la Guillaume et Voos, on a cherché à faire un calcul réaliste qui puisse être quantitativement comparé aux résultats expérimentaux.

Nous avons cherché dans cette introduction à montrer comment ces deux thèmes de recherche s'insèrent dans un cadre commun, celui des propriétés optiques d'un système d'électrons et de trous en interaction.

PREMIERE PARTIE

INFRARED CATASTROPHY AND EXCITONS IN THE X-RAY SPECTRA OF METALS

M. Combescot and P. Nozières

Journal de Physique, 32, 913, 1971

DEUXIEME PARTIE

EQUILIBRE PLASMA D'ELECTRONS ET DE TROUS
GAZ D'EXCITONS

Dans des semiconducteurs usuels, à basse température, les porteurs, en faible nombre, tendent à former des excitons. Les spectres de recombinaison sont formés d'une raie très fine dont l'énergie correspond à $E_g + \varepsilon_{exc} - \omega_{ph}$ où E_g est le gap, ε_{exc} l'énergie de l'exciton (3,6 meV pour le Germanium et 14,7 meV pour le Silicium) et ω_{ph} la fréquence du phonon de bord de zone nécessaire pour assurer la conservation de la quantité de mouvement.

Benoît à la Guillaume et Voos [33], Pokrovsky et Svistunova [34], et Rogatchev [35] ont montré que dans le Germanium ou le Silicium, quand la densité d'excitons augmentait, une nouvelle raie beaucoup plus large apparaissait décalée vers les faibles énergies. Pour T = 2,4°K, le spectre de recombinaison est alors constitué de deux raies : une raie d'exciton dont la forme correspond à un peuplement thermique du niveau [36][37], (en fait on constate que la forme de raie théorique en $\sqrt{\varepsilon}\, e^{-\varepsilon/kT}$ est élargie par une gaussienne qui correspond au temps de vie des phonons de bord de zone nécessaire dans la recombinaison [38]), et une deuxième raie beaucoup plus étalée dont le seuil supérieur [39] se trouve à 2,0 meV ± 0,2 meV pour le Germanium et à 5,6 meV ± 0,2 meV pour le Silicium, du seuil inférieur de la raie d'exciton ; ce dernier donne l'énergie de liaison de l'exciton (figure 1).

Keldysh [40][41] a suggéré que cette seconde raie pouvait être due à la recombinaison d'un plasma d'électrons et de trous, de densité beaucoup plus grande rassemblé en gouttes. (La distance interparticule étant dans ce cas beaucoup plus petite que le rayon de Bohr, la notion d'exciton individuel perd tout sens, comme on l'a vu). Pour vérifier cette suggestion, nous allons calculer

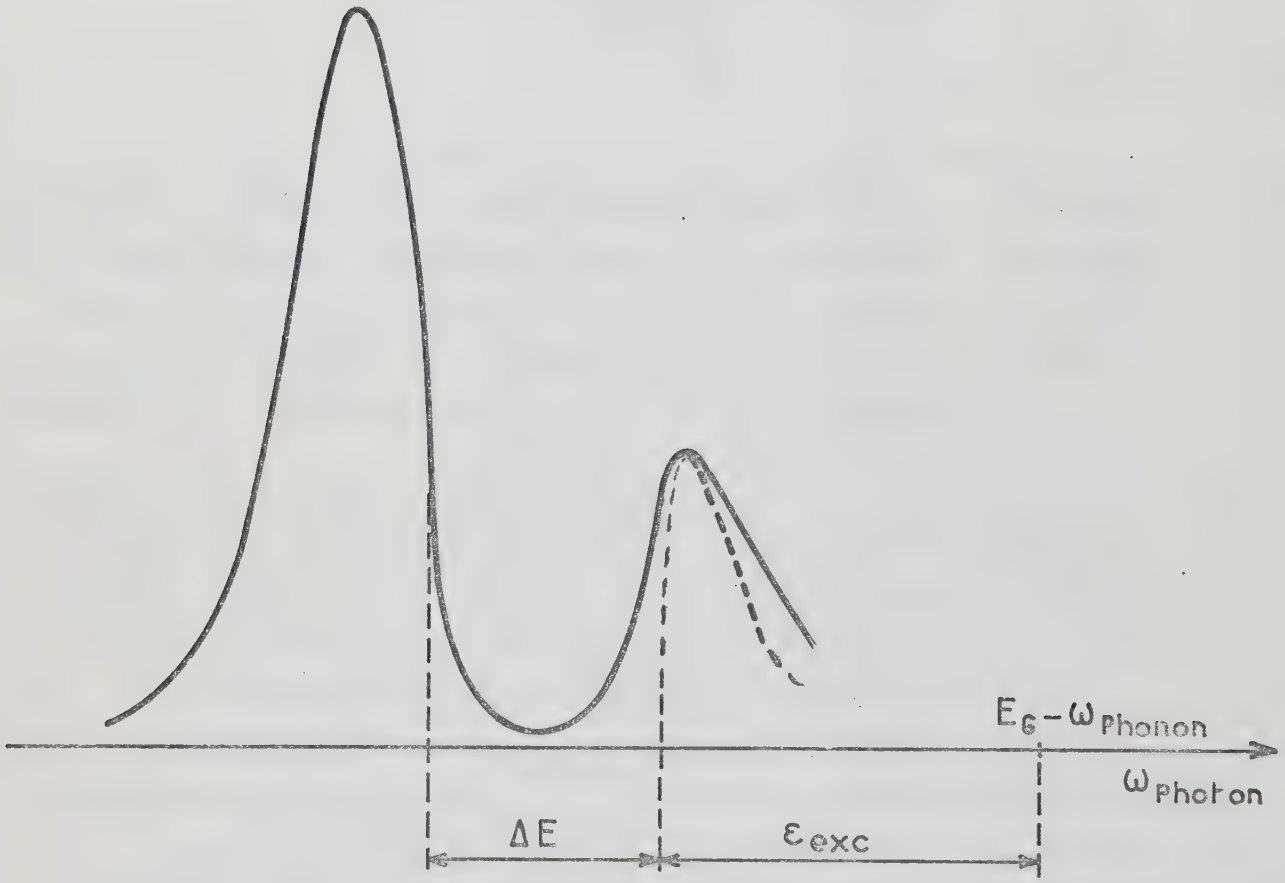


Figure 1

Spectre de recombinaison radiative à T = 2,4 meV

– – – raie de l'exciton sans l'élargissement dû aux phonons

	ΔE	ε_{exc}
Ge	2,0 meV	3,5 meV
Si	5,6 meV	14,7 meV

l'énergie de liaison d'un tel plasma [42][43][44], stabilisé par l'interaction de Coulomb entre particules, montrer qu'elle est inférieure à l'énergie de liaison de l'exciton et la comparer à la position de cette seconde raie par rapport à la raie d'exciton.

I. ENERGIE DE LIAISON DE L'EXCITON

L'énergie d'un gaz d'exciton très dilué à température nulle n'est autre que l'énergie de liaison de l'exciton (multipliée par le nombre d'excitons). Dans le cas des semiconducteurs comme le Germanium, celle-ci a été calculée par Baldereshi, Lipari et Nunzio [45]. Le calcul est essentiellement compliqué par la structure de bande de ces corps.

A. STRUCTURE DE BANDE

La structure de bande (figure 2) du Germanium est formée de quatre vallées de conduction situées aux coins de la zone de Brillouin, ellipsoïdales dans la direction $\{\pm 1, \pm 1, \pm 1\}$, avec des masses $m_{//}$ et $m_{\perp}$ et d'une bande de valence 4 fois dégénérée à $k = 0$. La bande de valence correspondant à un niveau P ($L = 1$) est représentée dans la théorie $\vec{k}.\vec{p}$ par une matrice 6x6. Lorsqu'on ajoute le couplage spin-orbite, cette dégénérescence est en partie levée, deux des 6 niveaux sont déplacés vers les basses énergies. Dans la base des quatre autres, l'hamiltonien est représenté par la matrice 4 x 4 de Kohn et Luttinger [46][47] (correspondant aux 4 niveaux $J = \frac{3}{2}$). Les valeurs propres de l'énergie sont des fonctions anisotropes de k ("warping").

B. CALCUL DE L'ENERGIE DE LIAISON

C'est surtout l'existence de cette matrice 4 x 4 pour représenter la bande de valence qui rend le calcul exact de l'énergie de liaison impossible. B.L.N. ont tourné cette difficulté

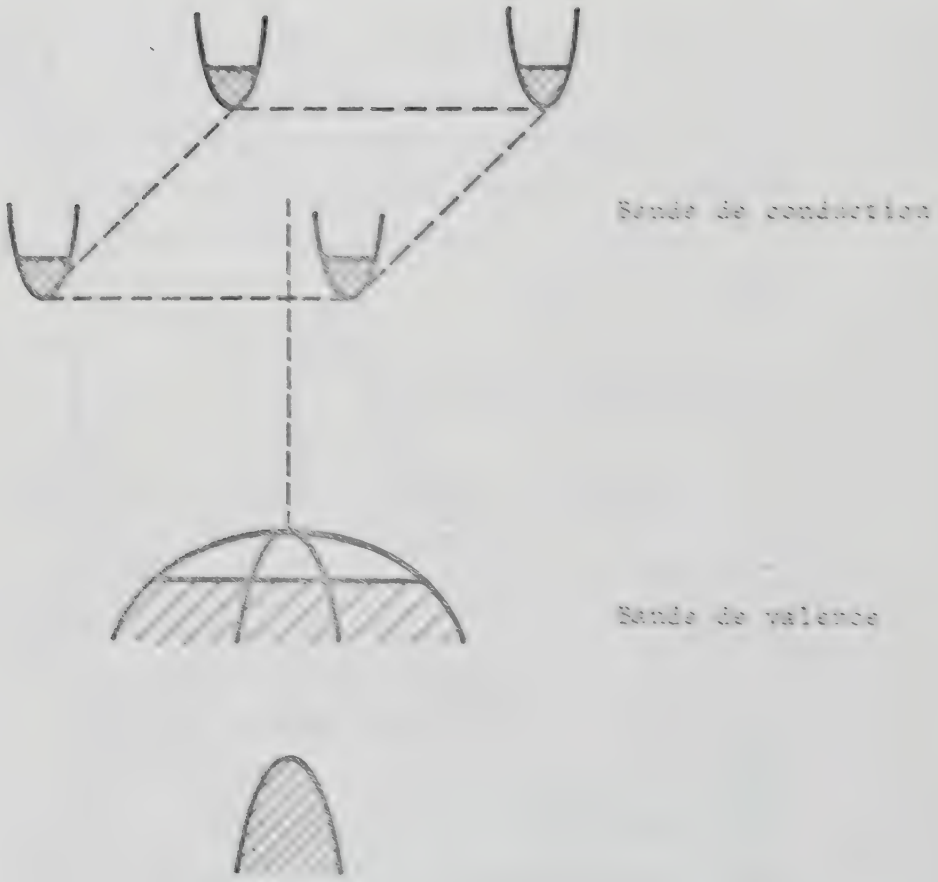


Figure 1

Structure de bande du Germanium

en séparant cette matrice en une partie de symétrie S qui correspond à une masse de trou unique

$$\frac{1}{m_t} = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{m_H} + \frac{1}{m_L}\right) \qquad (1)$$

et une partie de symétrie P (m_H et m_L sont les masses obtenues en moyennant dans l'espace des k les valeurs propres de l'énergie de la bande de valence, connues sous le nom de masses de trous lourds et de trous légers).

L'hamiltonien des électrons est aussi séparé en une partie de symétrie P et une partie de symétrie S correspondant à la masse

$$\frac{1}{m_e} = \frac{1}{3}\left(\frac{2}{m_\perp} + \frac{1}{m_{/\!/}}\right) \qquad (2)$$

Les seules parties de symétrie S donnent facilement les énergies de liaisons des différents niveaux de l'exciton, chacun étant dégénéré 32 fois. Ils correspondent à un Rydberg effectif du semiconducteur considéré :

$$R_o = \frac{m_o e^4}{2\hbar^2 \varepsilon^2} \qquad (3)$$

où m_o est masse réduite de l'exciton.

$$\frac{1}{m_o} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_t}$$

Le niveau fondamental (1 s.),obtenu en faisant l'approximation qui consiste à ne garder que les termes de symétrie S,donne déjà un bon ordre de grandeur de l'énergie (2,6 meV au lieu de 3,6 meV pour Ge).

Pour améliorer ce résultat, B.L.N. traitent ensuite en perturbation les termes de symétrie P de l'hamiltonien. Le niveau fondamental 1s. précédent se sépare en deux niveaux dégénérés chacun 16 fois seulement si la bande de conduction est anisotrope (ce qui est le cas). (La partie P de l'hamiltonien de valence traitée au premier ordre, ne permettant pas à elle-seule de lever la dégénérescence). Ils trouvent alors un résultat en très bon

accord avec l'expérience (3,6 meV et 3,2 meV au lieu de 3,6 meV et 2,8 meV expérimentaux).

II. ENERGIE DU PLASMA A TEMPERATURE NULLE

Si on prend un liquide d'électrons et de trous idéal composé d'une bande de conduction et d'une bande de valence sphérique de même masse, Brinkman et Rice [48][49] ont montré, en se ramenant au cas du gaz d'électron, que le minimum de l'énergie de ce liquide correspondait à 0,86 fois l'énergie de l'exciton et par conséquent ne serait pas un état d'équilibre possible. Il semble donc que la structure de bande du Germanium ait une importance particulière pour stabiliser le plasma.

La seule simplification que nous avons faite sur cette structure de bande dans le calcul de l'énergie est de remplacer les valeurs propres anisotropes de l'hamiltonien de la bande de valence par

$$\frac{k^2}{2m_H} \text{ et } \frac{k^2}{2m_L}$$

où m_H et m_L sont les masses de trous lourds et des trous légers [50].

A. DEFINITION

L'hamiltonien du système s'écrit

$$H = \sum_{n=1}^{V} \sum_{k\sigma} \varepsilon_n(\vec{k})\, a^+_{kn\sigma} a_{kn\sigma} \qquad (5)$$

$$+ \sum_{\alpha,\beta=1}^{4} \sum_{k} H_{\alpha\beta}(\vec{k})\, b^+_{k\alpha}\, b_{k\beta} + V$$

$a^+_{kn\sigma}$ est l'opérateur création d'un électron de moment k, et de spin σ dans la vallée n

$b^+_{k\alpha}$ est l'opérateur création d'un trou dont la fonction d'onde est

$$\chi_{k\alpha}(\vec{r}) = \exp(i\vec{k}.\vec{r})\, u_{\alpha o}(\vec{r}) \qquad (6)$$

appartenant à la base de Kohn et Luttinger (les $U_{\alpha o}(\vec{r})$ sont les

fonctions de Bloch de la bande α à k = 0). Les fonctions d'ondes des trous lourds et légers qui sont les états propres de $H_{\alpha\beta}$ sont des combinaisons linéaires de ces fonctions de Kohn-Luttinger. V est l'interaction de Coulomb

$$V = \sum_q \frac{4\Pi e^2}{q^2} \rho_q \rho_{-q} \qquad (7)$$

ε est la constante diélectrique statique et ρ_q la densité de fluctuations

$$\rho_q = \rho_q^e + \rho_q^v \qquad (8)$$

où ρ_q^e (resp ρ_q^v) permet la transition de k en k+q dans la bande de conduction (resp. valence). (Les signes assurent une interaction électron-électron positive et une interaction électron-trou négative).Les processus interbandes, qui nécessitent des grands transferts de moments, sont omis. ρ_q^e ne représentera que l'excitation d'un électron d'une vallée dans un état de la même vallée. Par contre, ρ_q^v, qui est une matrice diagonale dans la base de Kohn-Luttinger (à cause de l'orthogonalité des $U_{\alpha o}$) permettra l'excitation de trou lourd en trou léger, ces états étant des combinaisons linéaires des états de Kohn-Luttinger (figure 3). Ce point, développé en détail dans un article [50] qui figure en appendice, complique sérieusement le calcul.

Nous avons utilisé des variables réduites avec comme unités

de moment $\quad K_o = (3\Pi^2 N)^{1/3}$

de masse $\quad \frac{1}{m_o} = \frac{1}{3}\left(\frac{1}{m_{//}} + \frac{2}{m_\perp}\right) + \frac{1}{2}\left(\frac{1}{m_H} + \frac{1}{m_L}\right) \qquad (9)$

d'énergie $\quad R_o = \frac{m_o e^4}{2\hbar^2\varepsilon^2} = \frac{e^2}{2\varepsilon a_o}$

La distance interparticules est $r_s = \left(\frac{9\Pi}{4}\right)^{1/3} \frac{1}{K_o a_o}$

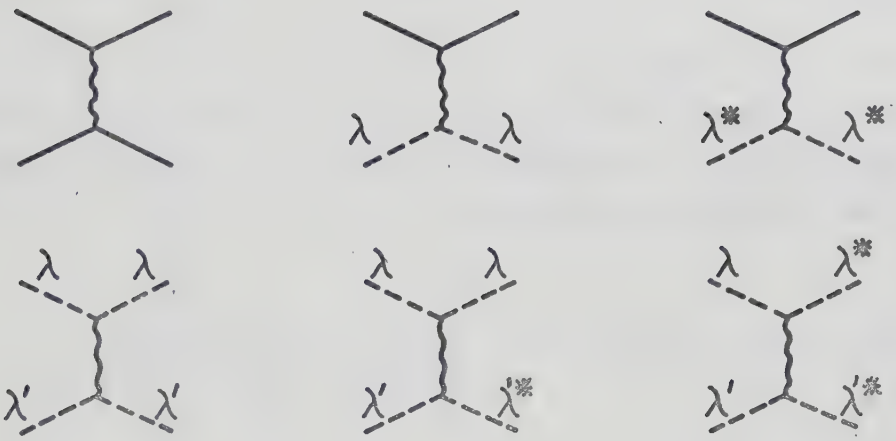


Figure 3

Processus d'excitation par interaction de Coulomb

B. ENERGIE HARTREE-FOCK

L'énergie E de N électrons et N trous en interaction de Coulomb s'écrit

$$\frac{E}{N} = \frac{T}{N} + \frac{X}{N} + \frac{E_{corr}}{N} + E_G \qquad (10)$$

où E_G est le gap.

Les deux premiers termes formant l'énergie Hartree-Fock représentent respectivement l'énergie cinétique et l'énergie d'échange. Il est trivial de montrer que

$$\frac{T}{N} = \frac{3}{5}(\mu_c + \mu_v) = \frac{3}{10}\hbar^2(3\Pi^2 N)^{2/3}\left[\frac{v^{2/3}}{3\sqrt{m_{/\!/} m_{\perp}^2}} + \frac{1}{m_H(1+\gamma_t^{3/2})^{2/3}}\right] \qquad (11)$$

est la somme des énergies cinétiques des électrons et des trous (γ_t est le rapport des masses des trous légers et lourds).

L'énergie d'échange est le premier terme du développement de perturbation de l'interaction de Coulomb. Comme on a négligé le couplage entre bandes de conduction et de valence, cette énergie d'échange $\frac{X}{N}$ est la somme d'un terme de conduction $\frac{X_c}{N}$ et d'un terme de valence $\frac{X_v}{N}$.

Malgré l'anisotropie de la bande de conduction, X_c peut être calculé analytiquement. On constate que l'énergie d'échange est maximale pour une bande anisotrope, mais qu'il faut que l'anisotropie soit très forte pour que le résultat soit notablement différent (figure 4). Le calcul de l'énergie d'échange des trous est compliqué par l'excitation possible de trous lourds en trous légers. Cet effet de couplage est d'autant plus important que les trous lourds et légers sont plus différents (à la limite si les masses sont égales, la différence trou lourd-trou léger disparaît. Le problème se ramène à celui d'une bande parabolique unique dégénérée quatre fois). Ici encore l'énergie d'échange sera maximale pour un rapport de masse γ_t égal à 1 , mais l'effet reste faible pour toutes valeurs de γ_t (30 % au maximum) (figure 5).

Figure 4

Variation de l'énergie d'échange avec l'anisotropie pour une bande ellipsoïdale

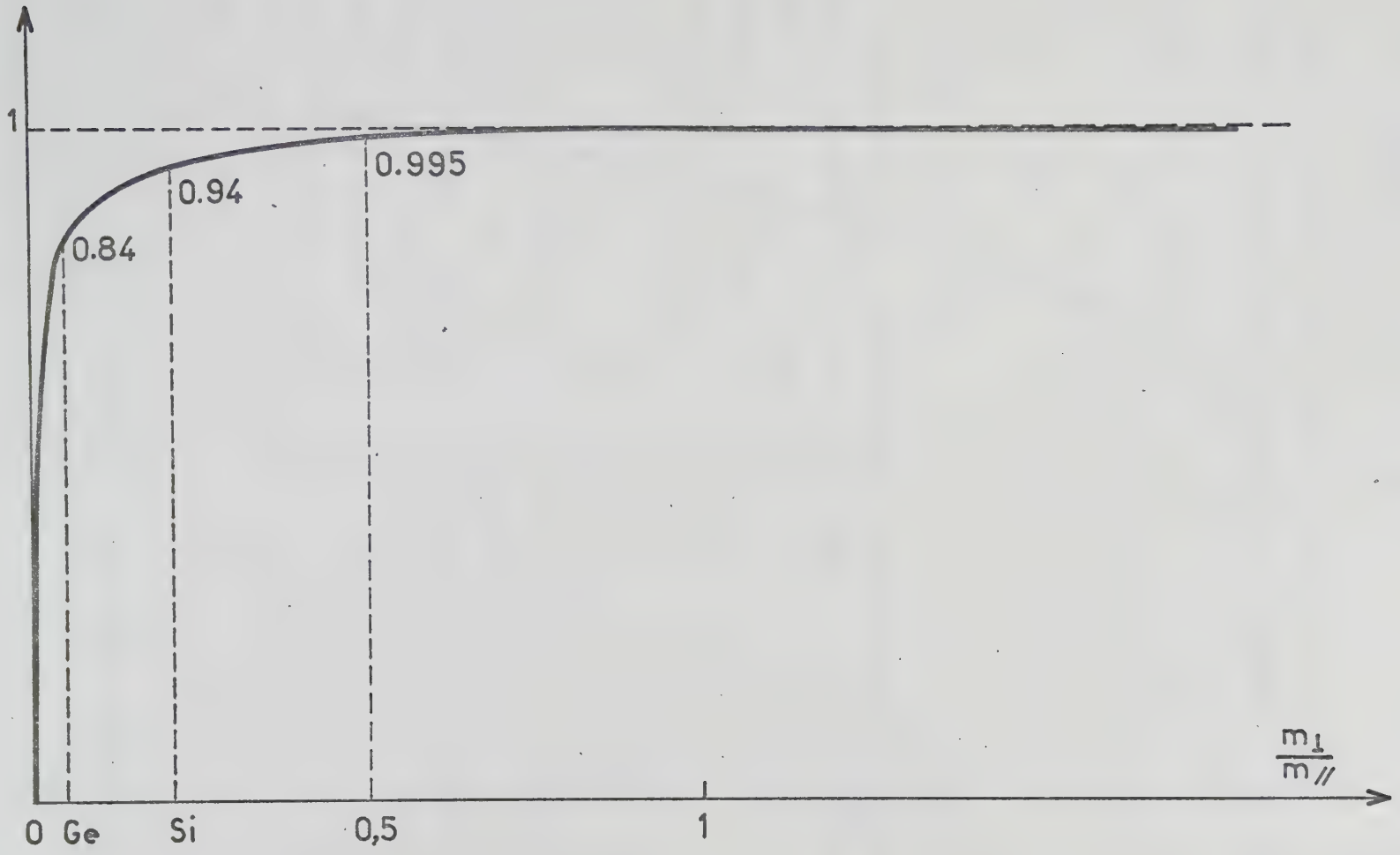
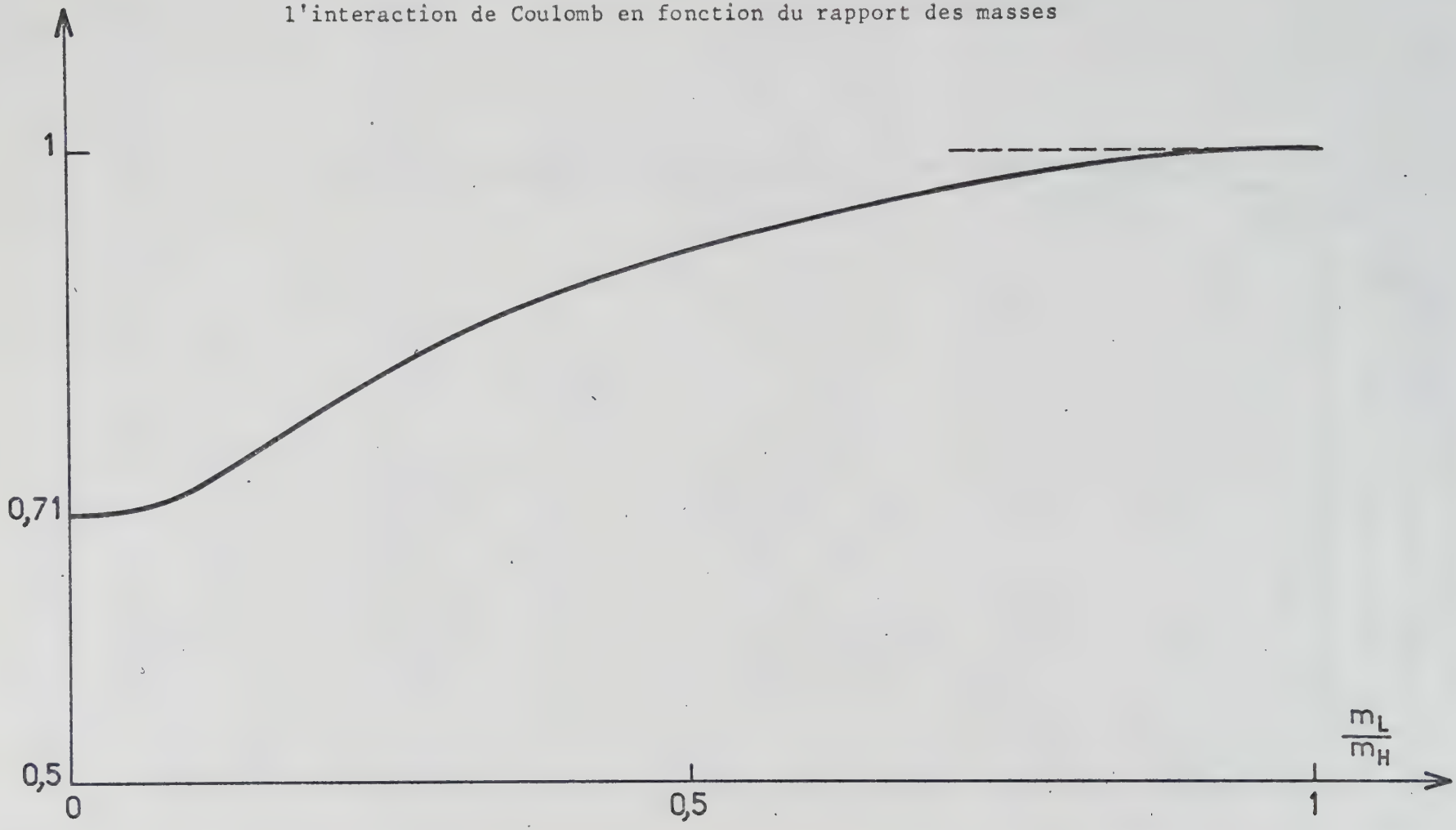


Figure 5

Effet du couplage des trous lourds et légers par
l'interaction de Coulomb en fonction du rapport des masses



En fonction de la distance interparticule r_s, l'énergie Hartree-Fock est de la forme (figure 6) :

$$\frac{E_{HF}}{N} = \frac{a}{r_s^2} - \frac{b}{r_s} \qquad (12)$$

Le minimum correspond à peu près à la moitié de l'énergie de liaison de l'exciton ce qui ne permet pas d'expliquer l'existence d'un plasma car, dans ce cas, la formation d'exciton serait énergétiquement favorable.

On peut noter que la structure multivallée favorise la condensation du gaz d'exciton par rapport au cas où tous les électrons seraient dans une seule vallée de conduction.

C. ENERGIE DE CORRELATION

Habituellement, le développement de perturbation au premier ordre en interaction de Coulomb, que constitue l'énergie Hartree-Fock, est une assez bonne approximation et donne une valeur convenable pour l'énergie. Ici ce n'est pas du tout le cas : il manque presque un facteur 3 sur l'énergie de liaison.

Les termes d'ordre 2 et plus en interaction de Coulomb forment l'énergie de corrélation. Une sommation systématique de tous les diagrammes correspondant est évidemment impossible. Nous allons nous restreindre à ceux de l'approximation RPA développée par Nozières et Pines [51] et par Hubbard [65] pour le calcul de l'énergie d'un gaz d'électrons à forte densité. Cette méthode correspond à ne garder, à un ordre donné en interaction, que le terme le plus divergent, c'est-à-dire celui où chaque interaction de Coulomb excite de la même quantité de mouvement q une particule - électron ou trou-. Dans le langage des diagrammes cela revient à sommer tous les diagrammes "bulles" (figure 7). Chaque bulle, décrivant l'excitation d'une paire électron-trou de conduction, ou électron-trou de valence, correspond à la polarisabilité du système. Elle est représentée par le facteur de forme dynamique $S(q,\omega)$ où q et ω sont le moment et l'énergie de la bulle et S la fonction de corrélation densité usuelle.

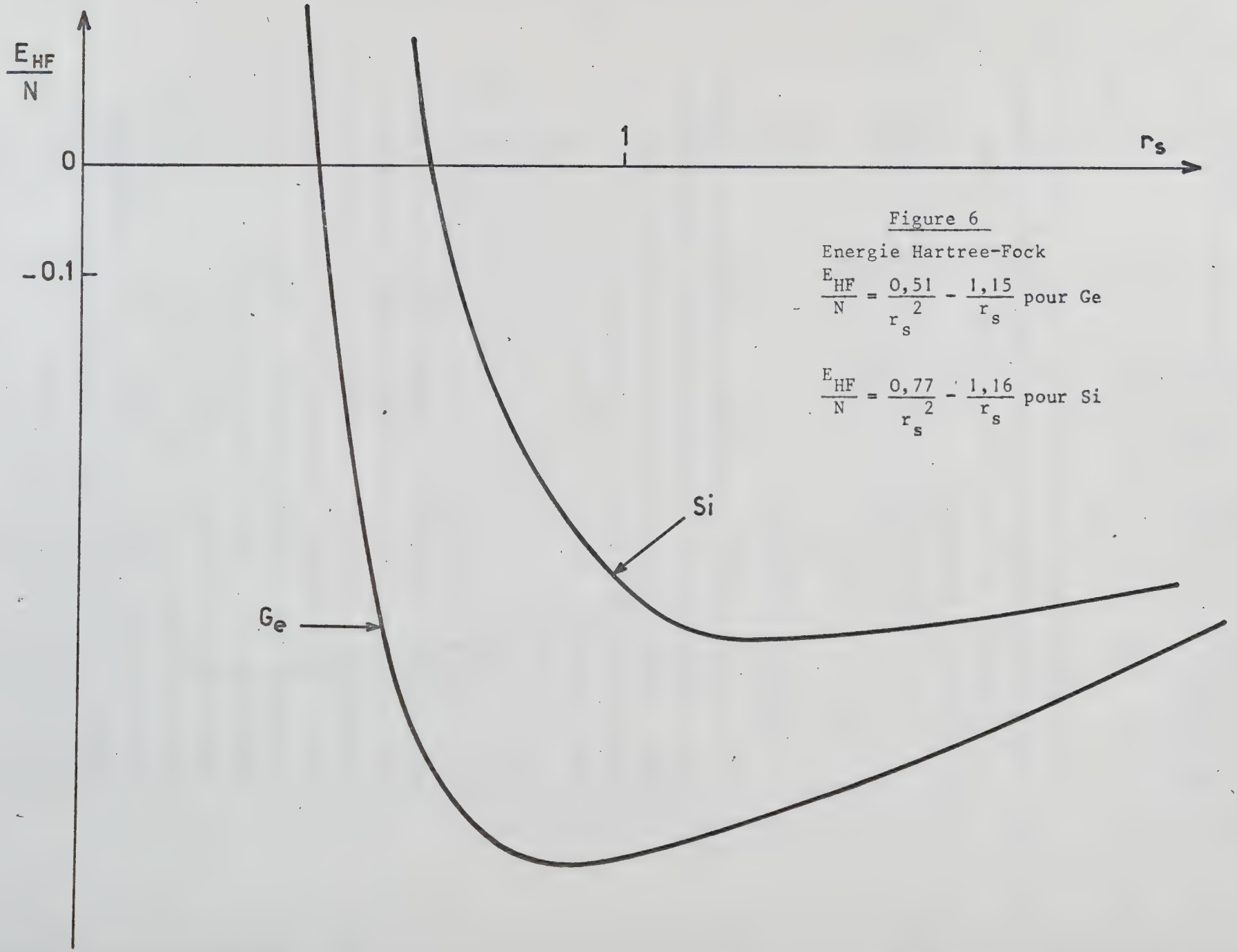


Figure 6

Energie Hartree-Fock

$$\frac{E_{HF}}{N} = \frac{0,51}{r_s^2} - \frac{1,15}{r_s} \text{ pour Ge}$$

$$\frac{E_{HF}}{N} = \frac{0,77}{r_s^2} - \frac{1,16}{r_s} \text{ pour Si}$$

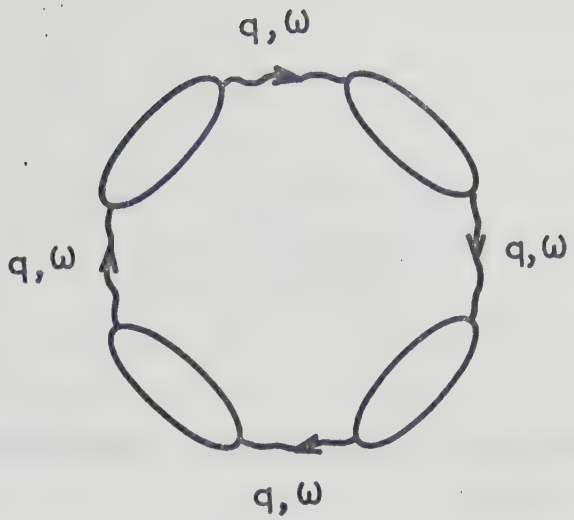
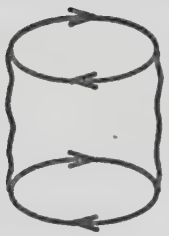


Figure 7

Diagrammes R.P.A.



Direct

Echange

Figure 8

Diagrammes du 2ème ordre

$$S(q,\omega) = \sum_{\nu\nu'} \frac{|(\rho_q)_{\nu\nu'}|^2 f(\varepsilon_\nu)}{(\varepsilon_\nu - \varepsilon_{\nu'})^2 - (\omega + i\delta \operatorname{sgn} \omega)^2} \qquad (13)$$

l'indice ν correspond aux électrons ou aux trous et $f(\varepsilon)$ est la fonction de Fermi.

La somme de tous les diagrammes RPA contenant deux bulles au moins vaut

$$\frac{E_c}{N} = \frac{1}{2} \sum_q C_q = \int I(q)dq \qquad (14)$$

$$C_q = -\int_\Gamma \frac{d\omega}{2i\Pi} \left| \frac{4\Pi e^2}{q^2} S(q,\omega) + \operatorname{Log}\left(1 - \frac{4\Pi e^2}{q^2} S(q,\omega)\right) \right| \qquad (15)$$

Γ est le contour fermé formé par l'axe réel et le demi-cercle supérieur de rayon infini. Le terme en $S(q,\omega)$ de C_q assure que le terme du premier ordre (en e^2) contenu dans le logarithme est bien exclus de E_c.

On sait que la somme des diagrammes RPA donne la principale contribution à l'énergie pour un gaz d'électrons de très grande densité ($r_s \ll 1$). Quand la densité diminue, ce n'est plus vrai. Quelle que soit la densité, le diagramme bulle est toujours le plus divergent quand le transfert de moment q tend vers 0, mais pour de grands q au deuxième ordre par exemple le diagramme d'échange représenté sur la figure 8 annule la moitié du diagramme direct. Le domaine de validité en q de l'expression (15) pour la fonction I(q) sera d'autant plus étroit que la densité sera plus faible et la contribution du reste deviendra prépondérante, pour un système très dilué.

Dans le cas intermédiaire, celui qui nous intéresse ($r_s \sim 1$) Nozières et Pines ont proposé d'utiliser la RPA pour sommer la contribution des diagrammes à petit q et à grand q de tenir compte

de tous les diagrammes du deuxième ordre directs et d'échange. Entre les deux, ils interpolent continuement les deux courbes donnant I(q).

Le principal reproche que l'on peut faire à cette méthode appliquée au plasma est qu'elle néglige la diffusion multiple d'un électron de conduction sur un trou de valence (figure 9). On a vu dans l'introduction que ce processus donnait naissance à l'exciton et il est certain qu'à faible densité c'est lui qui donnera la principale contribution à l'énergie de corrélation. En fait on ne tiendra pas compte de ces termes essentiellement par faute de savoir sommer les diagrammes contenant à la fois des bulles et la diffusion multiple électron-trou. Pour le justifier on peut dire que les gouttes auront une densité suffisamment forte pour que l'effet d'écran soit très fort et détruise l'exciton. Mais à ce stade du calcul on ne peut qu'en faire une hypothèse qui pourra être justifiée a posteriori en comparant le résultat obtenu avec l'expérience. De toutes façons, on peut dire que la RPA ne pourra certainement pas décrire la transition de Mott d'un état métallique de haute densité à un gaz d'excitons isolant.

Revenons maintenant à la technique utilisée pour le calcul de l'énergie. On cherche à tracer I(q), l'intégrale (14) donnant l'énergie étant obtenue comme surface comprise entre I(q) et l'axe.

A petit q, on utilise la somme des diagrammes RPA donnée par (15). Le terme correspondant à $S(q,\omega)$ fait intervenir le facteur de forme statique.

$$S(q) = \int_{\Gamma} \frac{d\omega}{2i\Pi} S(q,\omega) \qquad (16)$$

et est calculé exactement pour toute valeur de q.

La partie provenant du logarithme peut être exprimée en fonction de la constante diélectrique dynamique $\varepsilon(q,\omega)$

$$\varepsilon(q,\omega) = 1 - \frac{4\Pi e^2}{q^2} S(q,\omega) \qquad (17)$$

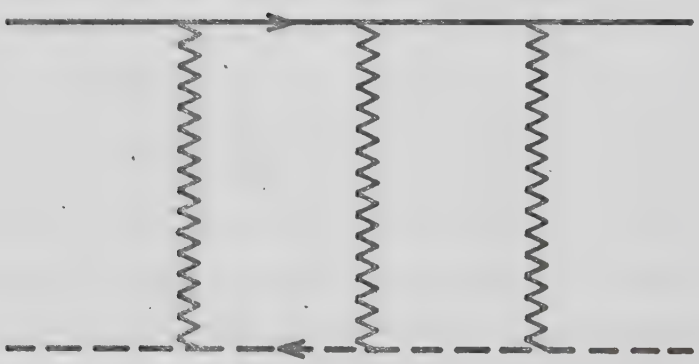


Figure 9

Diffusion multiple d'un électron sur un trou

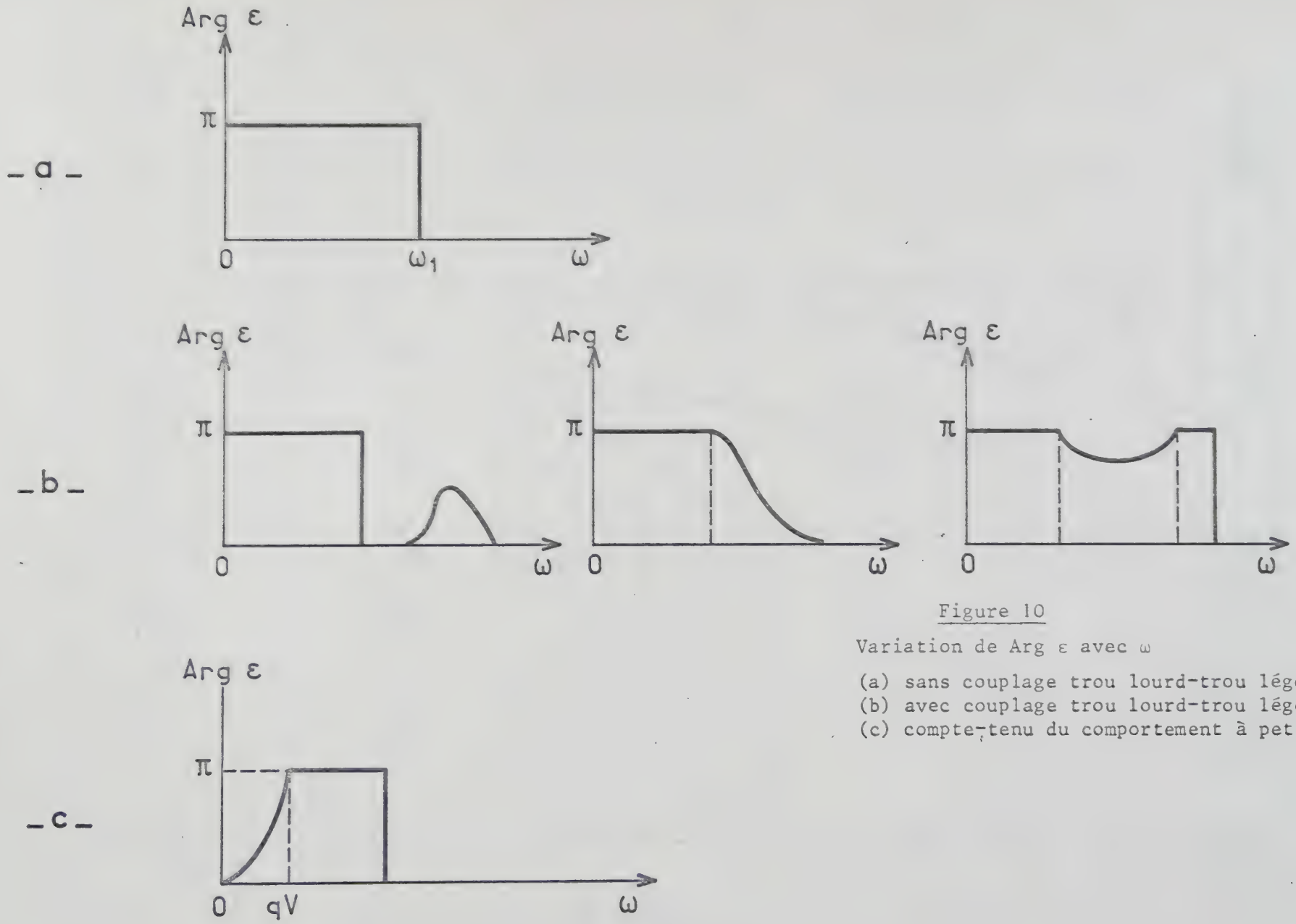


Figure 10

Variation de Arg ε avec ω

(a) sans couplage trou lourd-trou léger
(b) avec couplage trou lourd-trou léger
(c) compte-tenu du comportement à petit ω

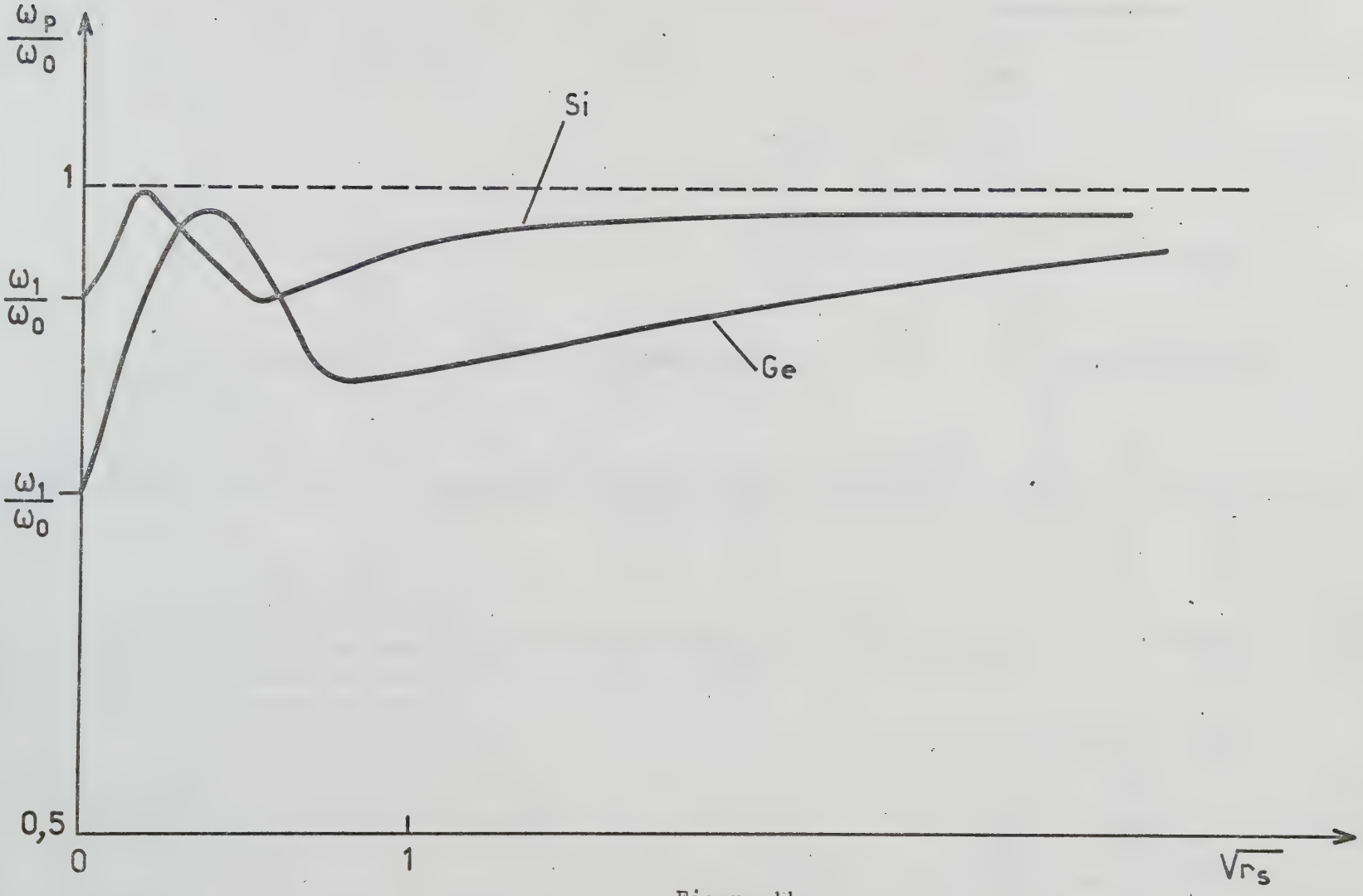


Figure 11

Fréquence plasma en fonction de $\sqrt{r_s}$

par

$$I^{(L)}(q) = \frac{2,60}{r_s^{3/2}} q^2 \int_0^{\infty} \frac{\text{Arg } \varepsilon(q,\omega)}{\Pi} \frac{d\omega}{\omega_o} \qquad (18)$$

Cette expression est développée en puissance de q jusqu'au troisième ordre.

$$I^{(L)}(q) = \frac{2,60}{r_s^{3/2}} \frac{\omega_p}{\omega_o} q^2 - \frac{\beta}{r_s^2} q^3 \qquad (19)$$

Le premier terme correspond à négliger les variations de Arg ε aux basses énergies (figure 10a) et donne l'énergie de point zéro des plamons. Les transitions interbandes entre état de trous lourds et légers donnent une nouvelle contribution avec une partie imaginaire non nulle au facteur de forme habituelle ; l'argument de ε en fonction de ω n'est plus égal à Π ou 0 mais est modifié comme le montre la figure 10b. Ceci se traduit par le fait que la fréquence plasma ω_p s'écarte de la valeur donnée par la formule classique de Drude Zener

$$\omega_1 = 4\Pi e^2 \left[\frac{N}{3}\left(\frac{1}{m_{//}} + \frac{2}{m_{\perp}}\right) + \frac{N_H}{m_H} + \frac{N_L}{m_L}\right] \qquad (20)$$

(20) n'est valable qu'aux fortes densités. Dans la limite opposée des grands r_s, la fréquence de plasma devient

$$\omega_o = 4\Pi e^2 \left[\frac{N}{3}\left(\frac{1}{m_{//}} + \frac{2}{m_{\perp}}\right) + \frac{N}{2}\left(\frac{1}{m_H} + \frac{1}{m_L}\right)\right] \qquad (21)$$

la courbe $\omega_p(r_s)$ est représentée sur la figure 11 .

Le deuxième terme en q^3 de $I^{(L)}(q)$ provient des transitions intrabandes des bandes de valence et de conduction, qui donnent

une partie imaginaire à ω sur un intervalle d'énergie de l'ordre de qV_F : Arg ε tend alors vers 0 quand ω tend vers 0. (figure 10c).

A titre indicatif, on a aussi calculé le terme en q^4 en négligeant l'anisotropie et le couplage de la bande de valence.

A grand q on tient compte de tous les diagrammes du deuxième ordre en interaction (figure 12). Les termes directs sont formés de deux bulles d'électrons ou de trous ; les termes d'échanges ne peuvent exister qu'entre électrons d'une même vallée, mais existent entre les deux types de trous, l'interaction de Coulomb pouvant exciter un trou lourd en trou léger("couplage des trous").

Les coefficients de I(q) dépendant de r_s, on trace le faisceau de courbe $I(q,r_s)$ en fonction de q. On raccorde les courbes à grand q et à petit q, de façon continue comme le montre la figure 13. L'énergie de corrélation valant $\int I(q)dq$ est obtenue en estimant la surface comprise entre I(q) et l'axe des q. Un tel procédé est certainement très cru, mais donne une précision estimée à 10 % ce qui est suffisant comparé aux autres approximations - négliger le"warping"de la bande de valence et utiliser la RPA -.

Une telle interpollation peut être toutefois quelque peu améliorée en calculant aussi

$$\frac{d\,E_c(r_s)}{d\,r_s} = \int \frac{d\,I(q,r_s)}{d\,r_s}\,dq \qquad (22)$$

par une méthode analogue (figure 14) et en faisant concorder les résultats obtenus avec la pente de $E_c(r_s)$ (en admettant arbitrairement une erreur de 10 % sur chacun des résultats).

Les courbes donnant $E_c(r_s)$ et $E'_c(r_s)$ sont représentées pour le Germanium et le Silicium sur les figures 15, 16 et 17, 18, ainsi que les valeurs retenues après concordance pente-dérivée. Elles diffèrent légèrement des valeurs mentionnées dans l'article qui figure en appendice.

Connaissant l'énergie de corrélation, on est maintenant en mesure de tracer en fonction de r_s l'énergie $\frac{E}{N}$ d'un plasma de N

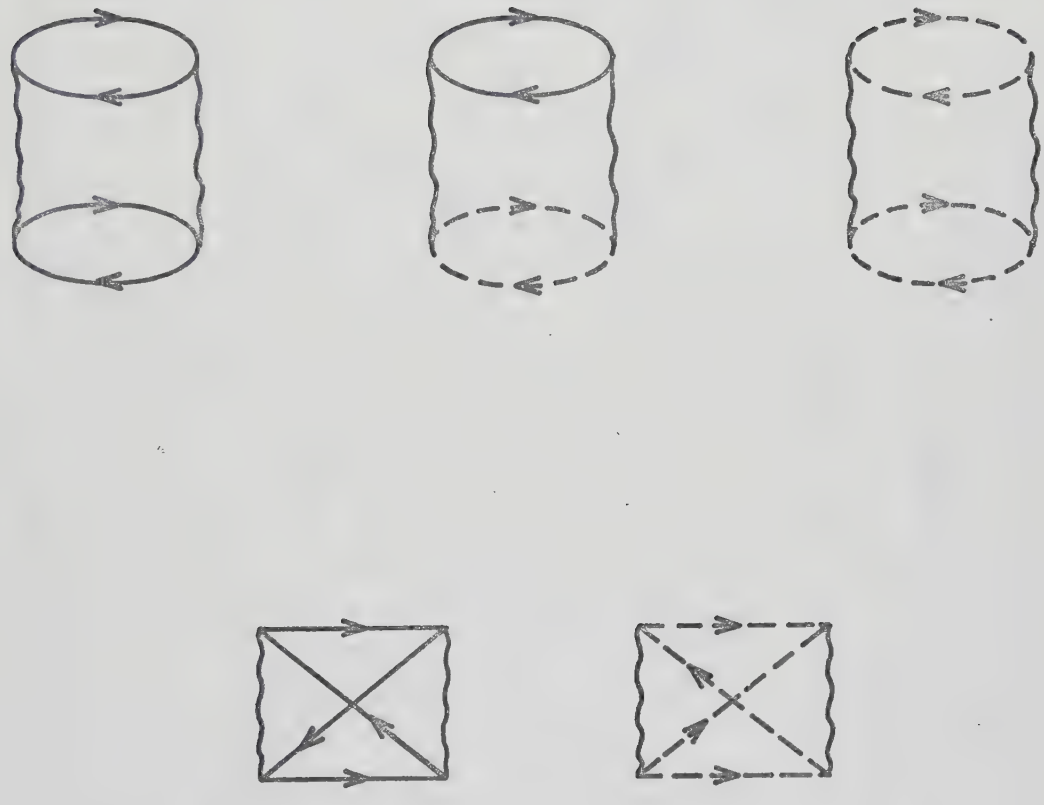


Figure 12

Diagrammes du 2ème ordre

—— électron

----- trou

~~ interaction de Coulomb

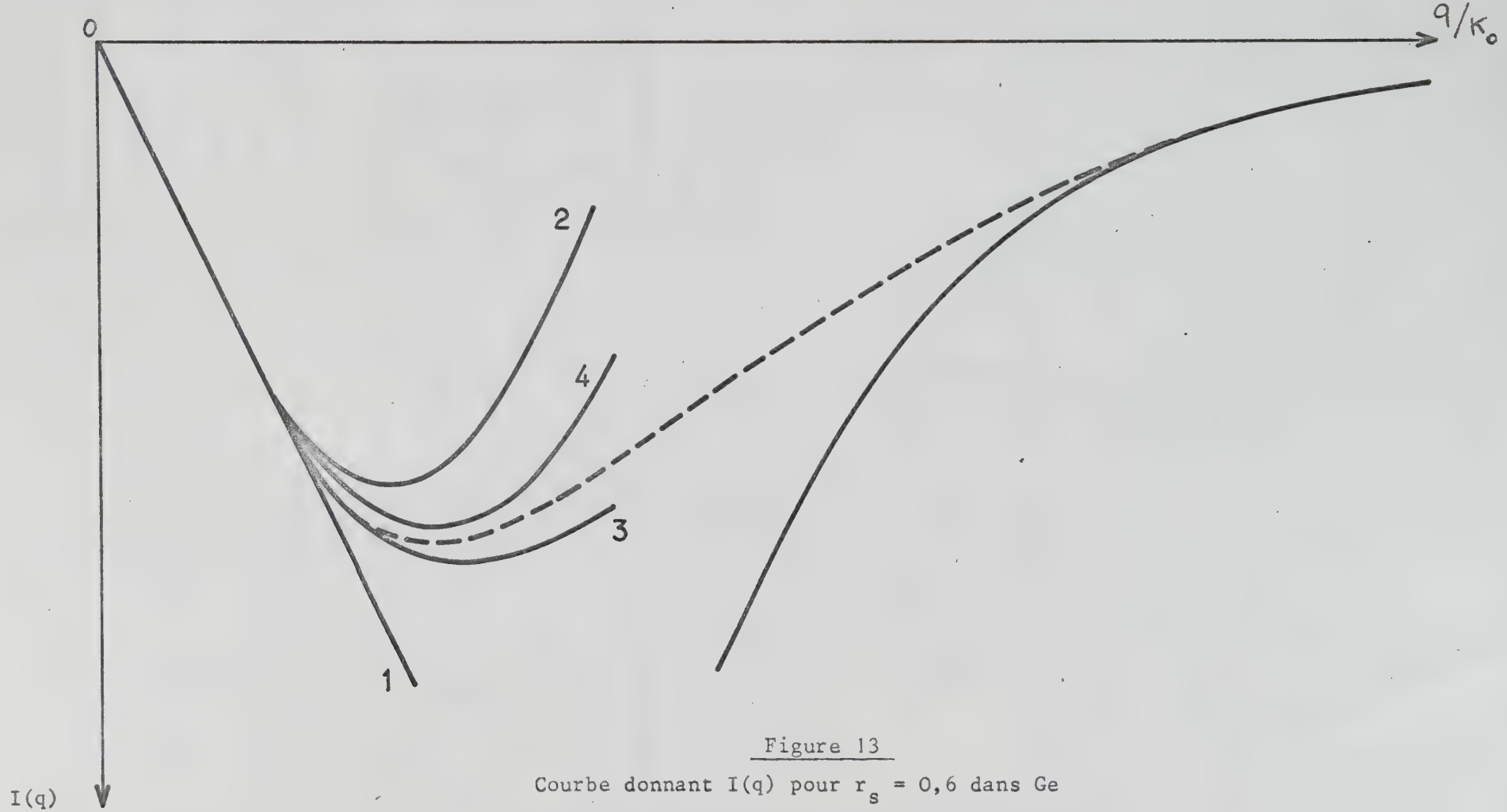


Figure 13

Courbe donnant I(q) pour $r_s = 0,6$ dans Ge

1,2,3,4 représentent le développement de I(q) au premier, deuxième, troisième et quatrième ordre en q

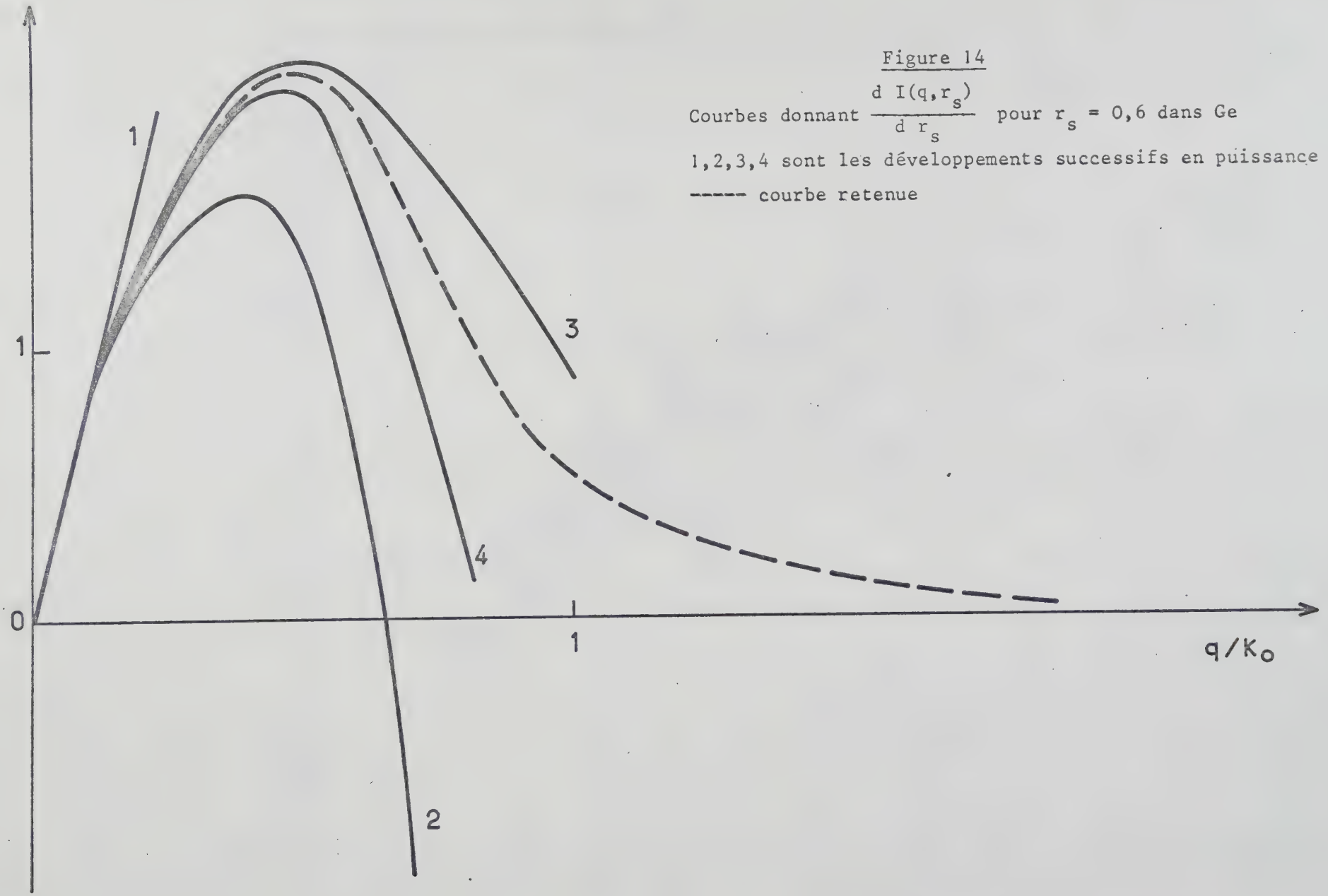


Figure 14

Courbes donnant $\frac{d\, I(q,r_s)}{d\, r_s}$ pour $r_s = 0,6$ dans Ge

1,2,3,4 sont les développements successifs en puissance de q.

----- courbe retenue

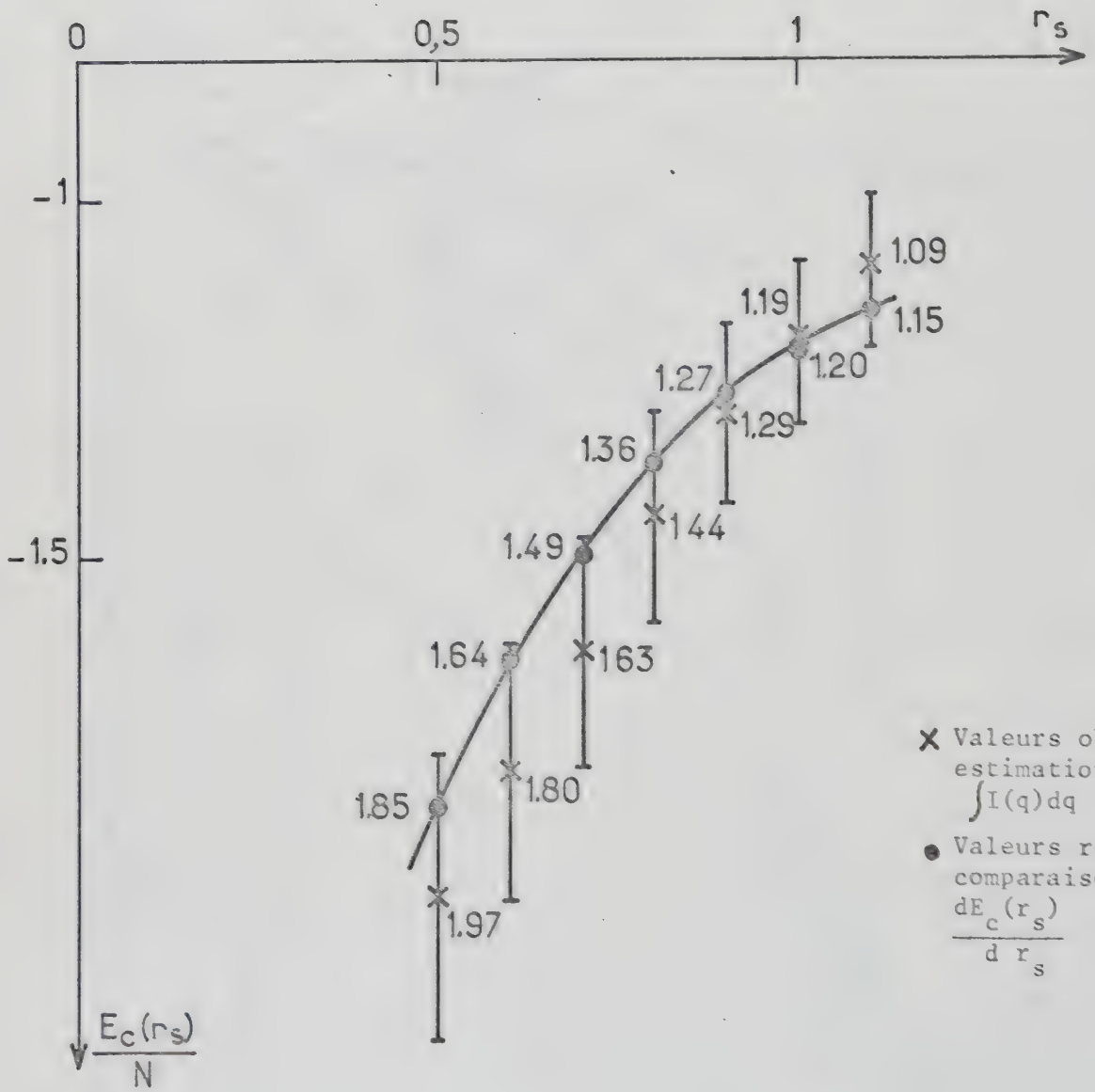


Figure 15

$E_c(r_s)$ pour le Germanium

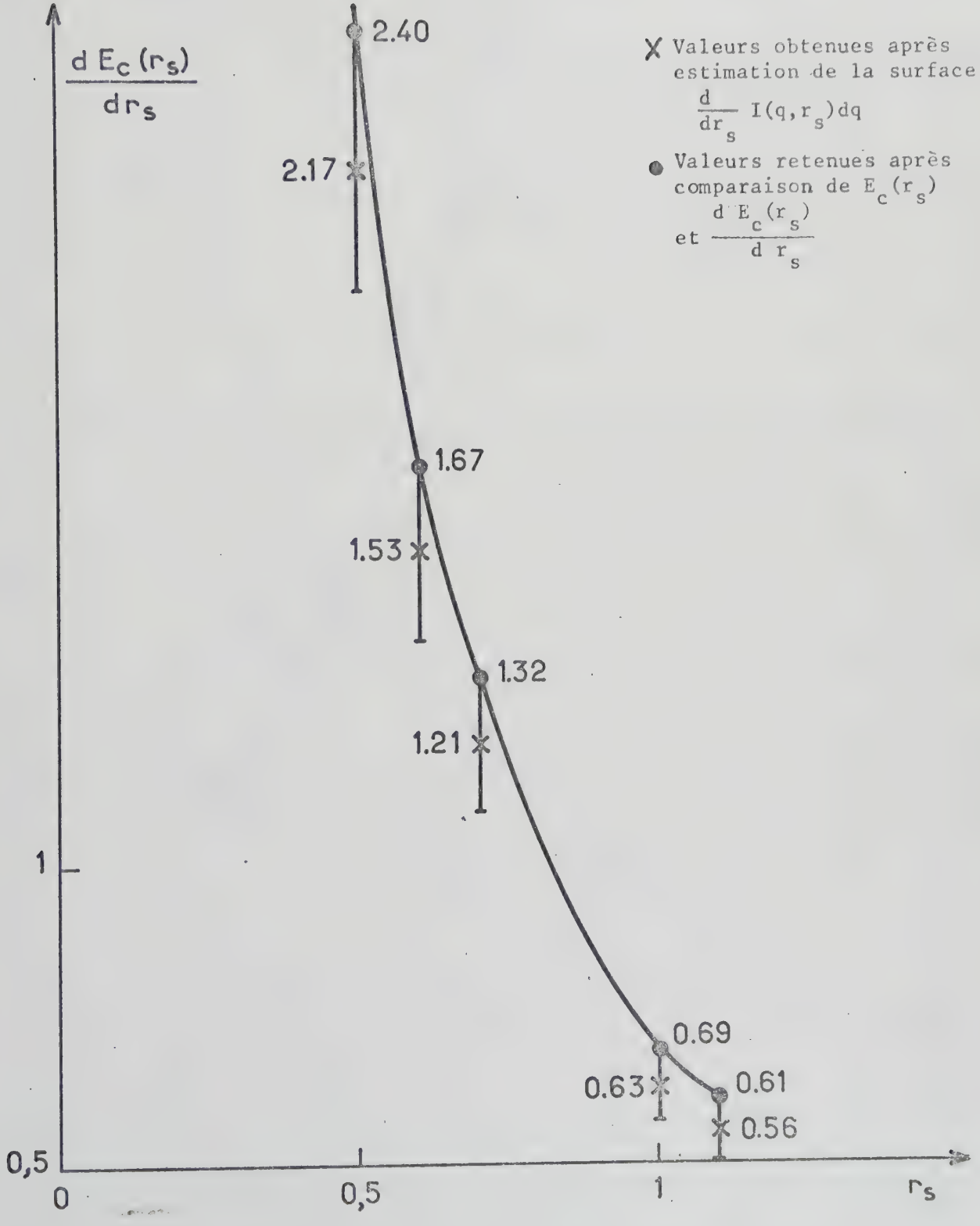


Figure 16

$\frac{d E_c(r_s)}{d r_s}$ pour le Germanium

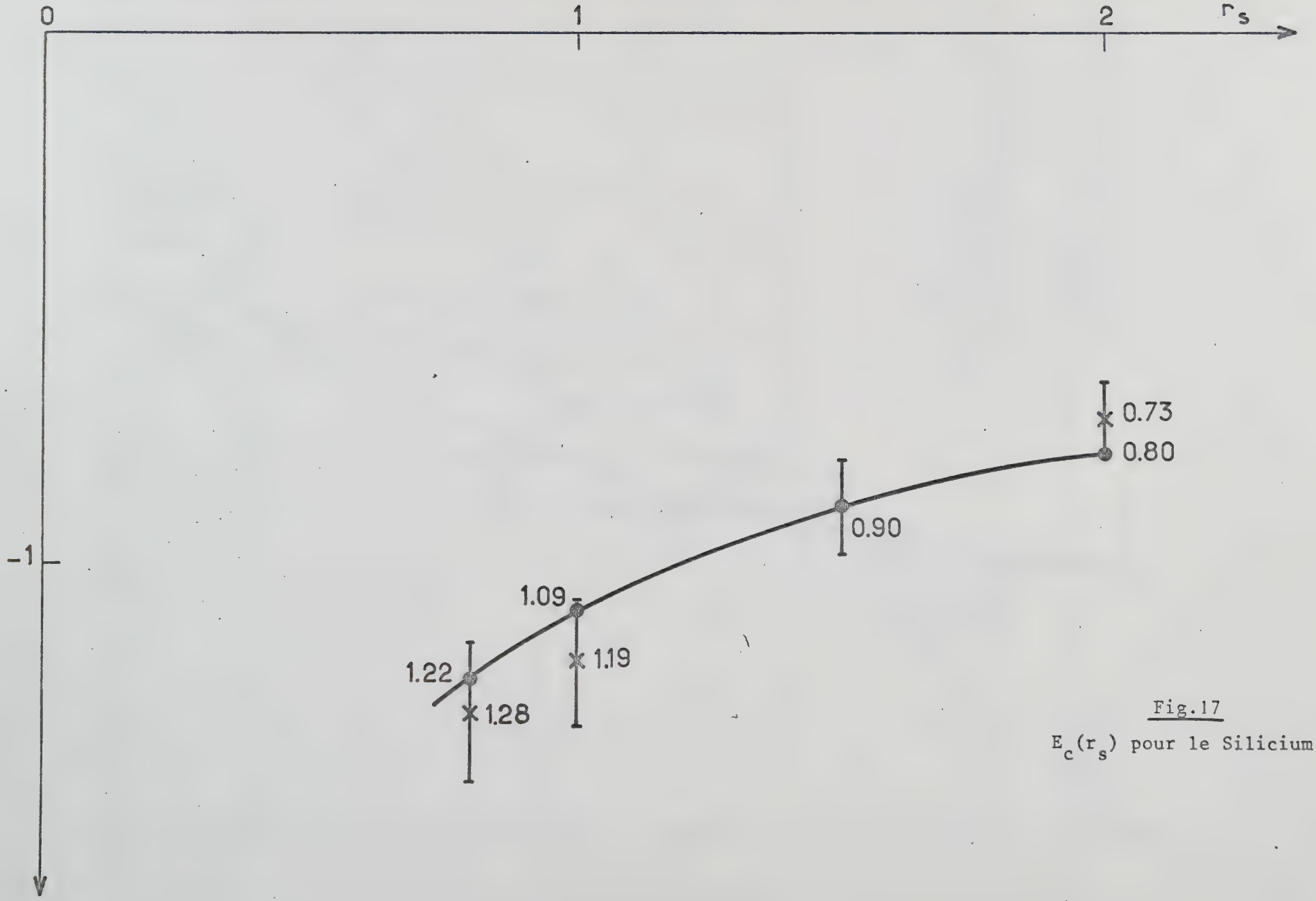


Fig.17

$E_c(r_s)$ pour le Silicium

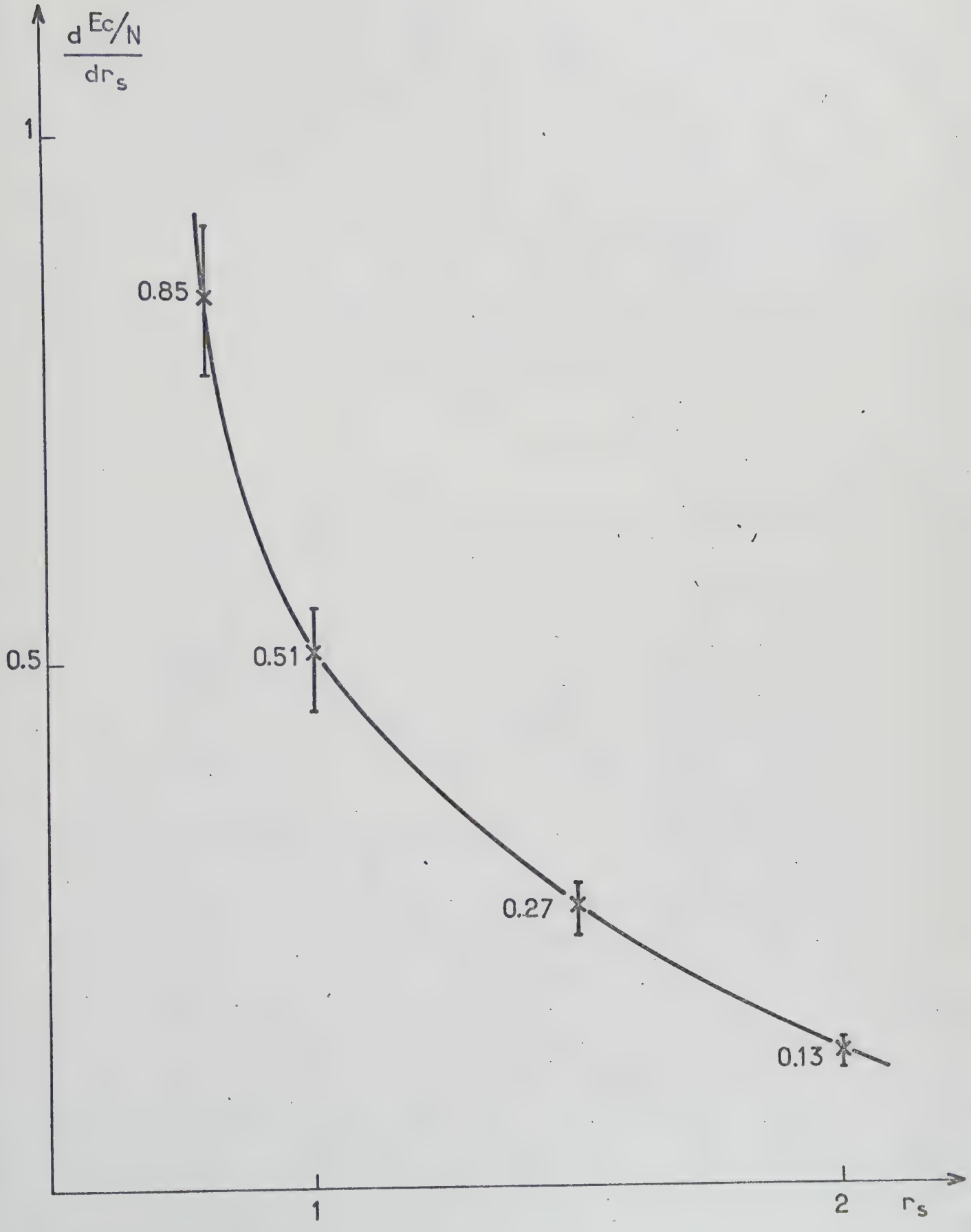


Fig.18

$\frac{dE_c}{dr_s}$ pour le Silicium

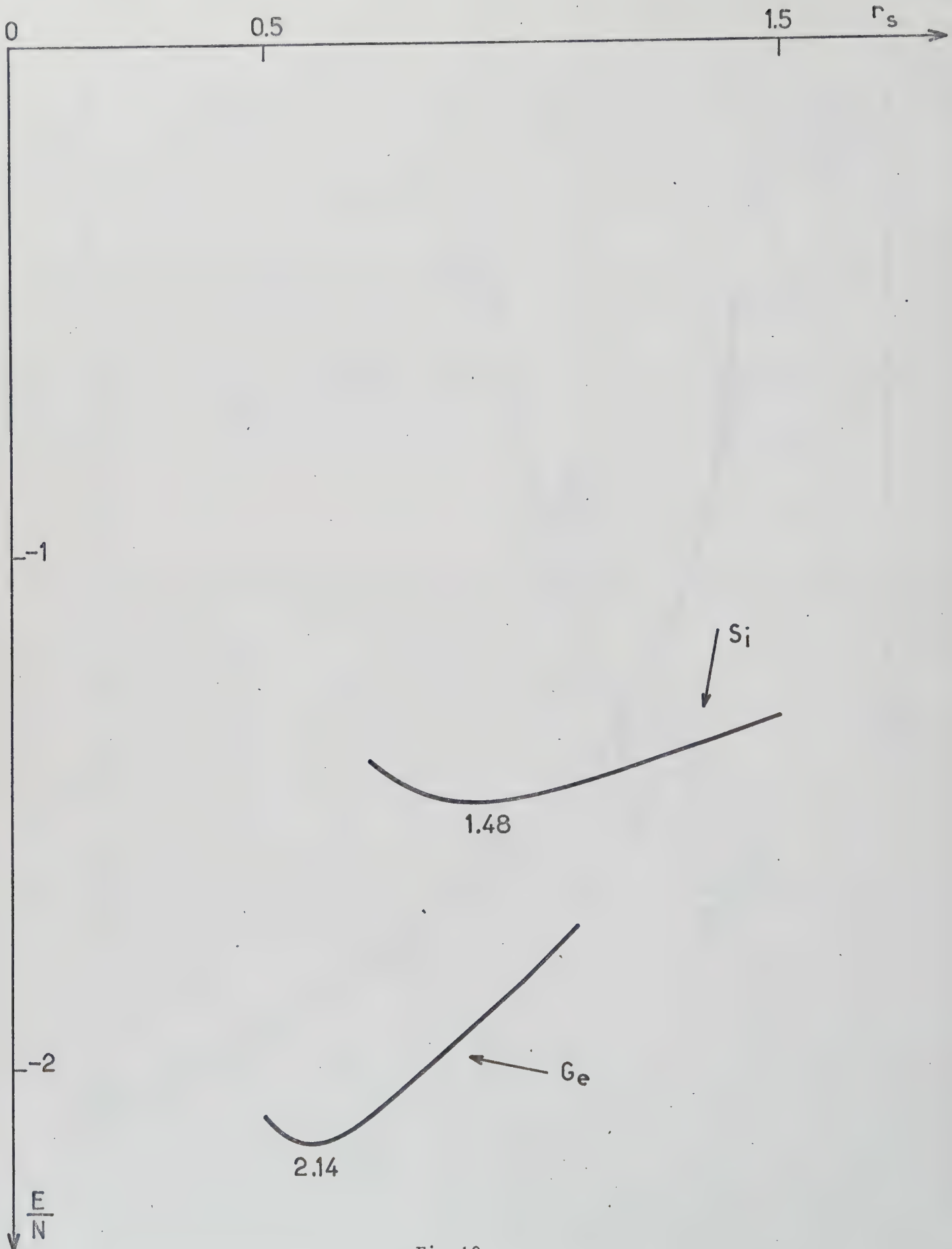


Fig.19

$\frac{E}{N}$ pour le Germanium et le Silicium

électrons et N trous en interaction de Coulomb (figure 19). Pour le Germanium, le minimum correspond à $r_o \sim 0,6$ et $E_o/N \sim -2,14\ R_o$ ce qui donne en unités physiques $n_o \sim 2,0.10^{17}$ part/cm^3 et $E_o/N \sim 5,65$ meV soit 2,05 meV au-dessous du niveau d'exciton. Pour le Silicium, on trouve $r_o \sim 0.9$ et $\frac{E_o}{N} \sim -1,46\ R_o$, soit $n_o \sim 3,6 . 10^{18}$ part/cm^3 et $\frac{E_o}{N} \sim -19,4$meV. Cette énergie est de 4,7 meV inférieure à l'énergie de liaison de l'exciton.

On a cherché à voir l'influence de la structure de bande réelle du Germanium sur la valeur de l'énergie de corrélation. Pour cela on a calculé $\frac{E_o}{N}$ dans un modèle "isotrope" $\bar{G}e$ (utilisé par Brinkman et Rice) ayant v vallées de conduction sphériques et une bande de valence quatre fois dégénérée. La masse de conduction a été choisie égale à la masse optique

$$\frac{1}{m_e} = \frac{1}{3}\left(\frac{1}{m_{//}} + \frac{2}{m_{\perp}}\right) \qquad (23)$$

et la masse de valence à

$$\frac{1}{m_t} = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{m_H} + \frac{1}{m_L}\right) \qquad (24)$$

On a pu montré que chacun des termes de I(q) diminuait la valeur de l'énergie de corrélation par rapport au cas du Germanium réel. On trouve pour $r_s = 0,6$, une énergie de corrélation de 3,7 meV pour $\bar{G}e$ alors que celle du Germanium vaut 4,3 meV.

D. COMPARAISON AVEC L'EXPERIENCE

Pour comparer la valeur de l'énergie minimum avec l'expérience, on peut faire la remarque suivante, suggérée par Keldysh.

A T = 0, l'énergie libre du plasma est simplement reliée à son énergie par

$$F = E = N f\left(\frac{N}{V}\right) + N E_G \qquad (25)$$

le potentiel chimique vaut

$$\mu = \frac{\partial F}{\partial N} = f(n) + E_G + n \frac{df}{dn} \qquad (26)$$

où n est la densité $\frac{N}{V}$. Le minimum de E/N calculé précédemment correspond par construction à $\left(\frac{df}{dn}\right)_{n_o} = 0$. C'est-à-dire que cette énergie minimum est égale pour T = 0 au potentiel chimique et doit donc être reliée au seuil supérieur de la raie de gouttes (qui varie très peu avec la température pour de faibles valeurs de celle-ci [52][53]). Pour le Germanium le résultat théorique de 5,65 meV doit donc être comparé à la valeur expérimentale de 2,0 + 3,6 = 5,6 meV (pour Si, 19,4 meV doit être comparé à 20,3).

La valeur expérimentale de la densité critique des gouttes de Germanium et de Silicium est identique aux résultats théoriques mais ce dernier est assez peu sensible aux approximations faites sur la structure de bande. Un tel accord sur la valeur de l'énergie est surprenant et même quelque peu fortuit. Mais il permet quand même de conclure a posteriori que les diagrammes correspondant à la diffusion multiple d'un même électron sur un même trou ne doivent pas donner une contribution importante à l'énergie. Un tel calcul permet aussi de contrôler la validité de la méthode de Nozières et Pines pour le calcul de l'énergie d'un gaz d'électrons dans un cas idéal où seule l'interaction de Coulomb intervient (pas d'effets dus au potentiel du réseau, aux phonons, etc.).

III. EVAPORATION DU PLASMA A TEMPERATURE FINIE

Comme on vient de le voir, les expériences faites à 2,4°K montrent la coexistence d'une raie de plasma et d'une raie d'excitons ; le système semble composé de gouttes de plasma noyées dans un gaz d'excitons. Tout naturellement on vient à se demander comment, à partir de T = 0 où seule la phase liquide est énergétiquement possible, les "gouttes" de plasma s'évaporent, s'il y a une température critique pour cette transition liquide-gaz (54) et quelle est la nature du gaz obtenu.

A. POSITION DU PROBLEME

Lorsque la température commence à croître à partir de T = 0, des états excités d'énergie supérieure à celle de l'état fondamental liquide peuvent se peupler thermiquement. A priori, ces états excités sont tous les arrangements possibles pour les électrons et les trous autres que le plasma. On pense d'abord à l'édifice excitonique neutre, mais il y a aussi la molécule excitonique, ou biexciton, analogue à la molécule d'hydrogène où deux excitons se sont unis par interaction d'échange. Ces édifices neutres sont en partie dissociés thermiquement pour redonner des électrons et des trous libres très peu denses, à l'état gazeux cette fois. Le plasma sera donc a priori en équilibre avec un mélange gazeux composé d'excitons, de biexcitons et de porteurs libres, électrons et trous en nombre égal.

La variance de cet équilibre liquide-gaz, donnée par la règle de Gibbs, vaut

$$v = c + 2 - \phi = 1 + 2 - 2 = 1$$

ϕ est le nombre de phase (ici une phase liquide et une phase vapeur). c est est le nombre de constituants indépendants (il y a deux constituants -électrons et trous - et une relation - neutralité du milieu total -).

L'équilibre est alors parfaitement déterminé par la connaissance d'un seul paramètre intensif qui peut être par exemple la température. Un tel équilibre possèdera un point critique à partir duquel les phases liquide et vapeur seront identiques.

Les différents constituants du gaz sont en équilibre entre eux par les relations

$$2 \text{ excitons gazeux} \rightleftharpoons 1 \text{ biexciton gazeux} \qquad (27)$$

$$1 \text{ exciton gazeux} \rightleftharpoons (1 \text{ électron} + 1 \text{ trou}) \text{gazeux}$$

Thermodynamiquement, ceci se traduit par l'égalité des potentiels chimiques suivants :

$$2\mu_E = \mu_{BE} \qquad (28)$$

$$\mu_E = \mu_e + \mu_t$$

où μ_E est le potentiel chimique du gaz d'excitons

μ_{BE} celui du gaz de biexcitons

μ_e et μ_t les potentiels chimiques des gaz d'électrons et de trous libres.

La variance des équilibres dans la seule phase gazeuse vaut 2 (car dans ce cas $\phi = 1$, c restant toujours égal à 1). Deux paramètres intensifs, par exemple la température et la densité totale de paires électrons-trous, sont donc nécessaires pour définir complètement le gaz seul.

Pour une température T inférieure à la température critique T_c il peut y avoir l'équilibre liquide-gaz. Cela revient à rajouter à (27) par exemple la relation

$$(1 \text{ électron} + 1 \text{ trou})\text{liquide} \rightleftharpoons 1 \text{ exciton gazeux} \qquad (29)$$

qui se traduit par l'égalité

$$\mu_E = \mu \qquad (30)$$

où μ est le potentiel chimique du plasma.

Chacune des phases seules étant divariantes, les potentiels chimiques de N paires électrons-trous à l'état liquide et à l'état gazeux (sous forme du mélange excitons, biexcitons et porteurs libres), dépendent de deux variables intensives indépendantes qui peuvent être la densité $n = N/V$ et la température T. Pour T inférieure à T_c, la courbe $\mu(n)$ à T fixé présente un maximum et

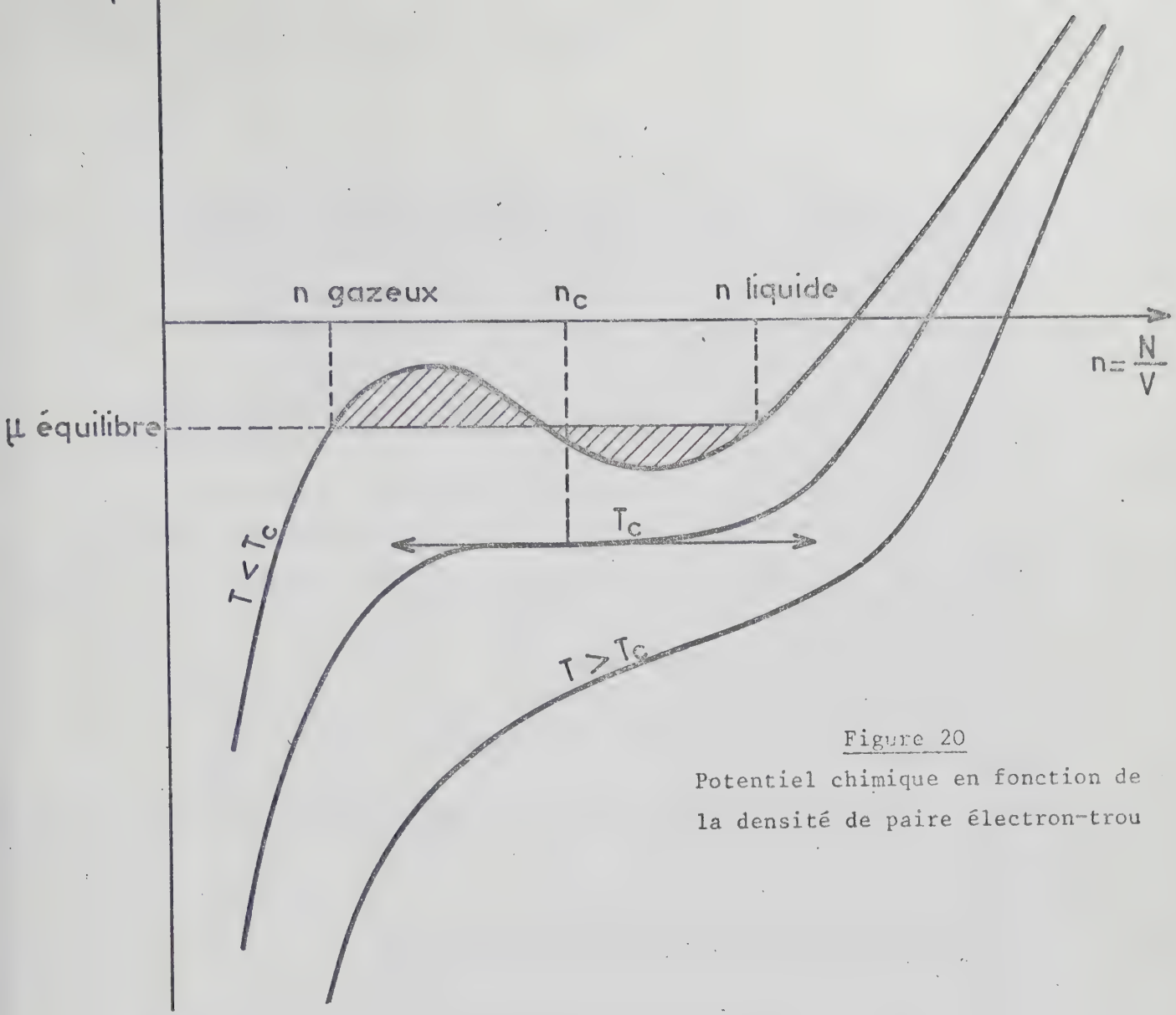


Figure 20

Potentiel chimique en fonction de la densité de paire électron-trou

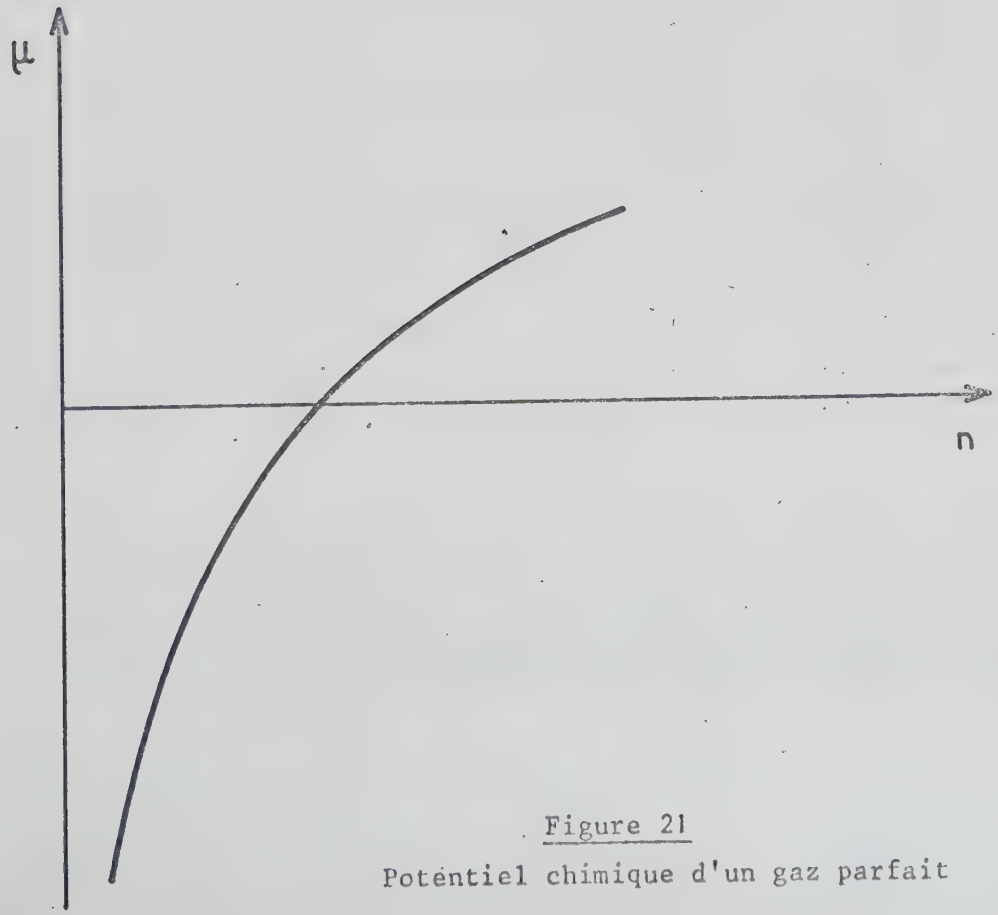


Figure 21

Potentiel chimique d'un gaz parfait

un minimum relatifs comme le montre la figure 20. Le théorème de Maxwell permet de trouver le potentiel correspondant au palier de l'équilibre, et d'obtenir ainsi les densités de paires sous forme liquide et sous forme gazeuse (la densité de paires électron-trou à l'état gazeux vaut $n_E + 2n_{BE} + n_e$, où n_E est la densité d'excitons, n_{BE} celle de biexcitons et n_e celle d'électrons ou de trous).

Au point critique, par définition, les phases liquide et gazeuse sont identiques. Ceci se traduit par l'existence d'un point d'inflexion sur la courbe $\mu(n)$. La densité n_c correspondant à ce point d'inflexion est la densité critique (figure 20).

Le problème se ramène donc au calcul du potentiel chimique de N paires électrons-trous pour toute valeur de la température et de la densité. C'est évidemment un problème insoluble dans l'état actuel des techniques, et de nombreuses approximations seront nécessaires pour pouvoir estimer le potentiel chimique dans la gamme intéressante.

B. POTENTIELS CHIMIQUES DES PARTICULES GAZEUSES

On sait calculer le potentiel chimique dans deux cas limites bien précis. A faible température et forte densité ($n(mkT)^{-3/2} >> 1$) l'expression est alors un développement limité en température ; ou bien à faible densité ($mkT\, n^{-2/3} >> 1$) et à relativement forte température, le potentiel chimique étant dans ce cas celui d'un gaz parfait (particule très peu dense) donc sans interaction (figure 21). Il est donné par [55]

$$\mu_{GP} = E_o + kT \log \left[\frac{n}{d} \frac{h^3}{(2\Pi mkT)^{3/2}} \right] \qquad (31)$$

où E_o est l'énergie au repos d'une particule de masse m du gaz à T = 0, n est la densité du gaz et d la dégénérescence.

La densité de la vapeur gazeuse en équilibre avec le plasma étant certainement faible pour une température nettement inférieure

à la température critique, l'approximation du gaz parfait peut être utilisée pour déterminer les potentiels chimiques des différents constituants gazeux à l'équilibre loin du point critique.

Néanmoins, à ce stade déjà, de nombreux problèmes se posent pour la détermination des E_o, m et d lorsque les particules gazeuses sont fabriquées à partir d'électrons de corps ayant une structure de bande telle que celle du Germanium.

Comme on l'a vu en I, le calcul de l'énergie de liaison de l'exciton présente déjà de nombreuses difficultés, sauf si on se contente des parties de symétrie S de l'hamiltonien du système. Les niveaux obtenus sont 32 fois dégénérés (8 états d'électrons et 4 états de trous sont permis, car l'électron et le trou étant des particules différentes, le principe de l'exclusion de Pauli ne joue pas).

Il faut aussi chercher la masse totale de l'exciton. Dans le cas d'un problème à deux corps où l'énergie de l'un des deux est représentée par une matrice d'ordre supérieure à 1, Dresselhaus (56) a montré formellement que le mouvement relatif pouvait toujours se séparer du mouvement du centre de gravité. Mais le calcul des masses correspondant aux courbures de bande des niveaux liés nécessite la connaissance des fonctions d'ondes de ces niveaux liés. Pour ne pas rentrer dans un calcul aussi complexe, on a simplement considéré la partie de symétrie S de l'hamiltonien de valence, le calcul se ramène alors au cas classique d'un exciton fabriqué à partir d'un électron de masse m'_e et d'un trou de masse m_t donnée par la formule 1, la masse totale étant m'_e+m_t. Par ailleurs, on peut facilement tenir compte de l'anisotropie de la bande de conduction, ce qui conduit à une masse d'exciton

$$M_E = \left[\left(m_{/\!/} + m_t \right) \left(m_{\perp} + m_t \right)^2 \right]^{1/3} \qquad (32)$$

Cette approximation sur la bande de valence se justifie vu la nature des autres approximations qui seront faites dans cette partie. Dans ce cas, l'exciton correspondra donc à une particule

de masse M_E, d'énergie $E_{oE} = -2,7$ meV (valeur de B.L.N. lorsqu'ils ne tiennent compte que de la partie S) dégénéré 32 fois.

Toujours avec cette approximation (termes S seuls), le calcul de la masse M_{BE} du biexciton devient simple et vaut $2M_E$. Son énergie vaut

$$E_{o,BE} = 2\,E_{o,E} - \Delta \qquad (33)$$

où Δ est l'énergie de liaison de la molécule [57] due à l'interaction d'échange et vaut expérimentalement 0,2 meV.

Pour déterminer la dégénérescence d'un tel niveau, il faut tenir compte du principe de Pauli : les fonctions d'ondes des électrons et celles des trous doivent être antisymétriques. Si les deux électrons appartiennent à deux vallées différentes les deux de spin sont possibles ; par contre, s'ils appartiennent à la même vallée, il faudra que leurs spins soient opposés ce qui fait $2 \times 2 \times C_4^2 + 4 = 28$ possibilités pour les électrons. Les niveaux de trous correspondent au moment cinétique total $J = \frac{3}{2}$ [58]. Par addition des moment cinétiques, seuls les 5 états $J = 2$ et l'état $J = 0$ sont antisymétriques ce qui fait 6 possibilités pour les trous. En conclusion la dégénérescence du biexciton vaudra donc $28 \times 6 = 168$. (Le niveau fondamental réel du biexciton a évidemment une dégénérescence bien plus petite que l'on ne peut obtenir avec une théorie aussi simple).

Pour les électrons et les trous gazeux, on obtient sans problème pour les premiers une masse de

$$m_e = \sqrt[3]{m_{//} m_{\perp}^2} \qquad (34)$$

et une dégénérescence de 8 ; pour les seconds une masse m_H ou m_L et une dégénérérescence de 2. L'énergie E_o étant nulle dans les deux cas.

Si n_E, n_{BE} et n_e sont respectivement les densités gazeuses des excitons, biexcitons et porteurs libres, on est maintenant en mesure d'écrire leurs potentiels chimiques

$$\mu_E = E_{oE} + kT \log \left[\frac{n_E}{32} \frac{h^3}{(2\Pi M_E kT)^{3/2}} \right]$$

$$= E_{oE} + kT \, \mathrm{Log} \left[\frac{n_E \lambda_E^3}{32} \right]$$

$$\mu_{BE} = 2E_{oE} + kT \, \mathrm{Log} \left[\frac{n_{BE} \lambda_E^3}{168 \times 2^{3/2}} \right]$$

$$\mu_e = kT \, \mathrm{Log} \left[\frac{n_e}{8} \frac{h^3}{(2\Pi m_e kT)^{3/2}} \right] = kT \, \mathrm{Log} \frac{n_e \lambda_e^3}{8}$$

$$\mu_t = kT \, \mathrm{Log} \left[\frac{n_e}{2 \left[1 + (\frac{m_L}{m_H})^{3/2} \right]} \frac{h^3}{(2\Pi m_H kT)^{3/2}} \right]$$

$$= kT \, \mathrm{Log} \left[\frac{n_e}{2} \lambda_H^3 \right] \qquad (35)$$

C. NATURE DU GAZ

Les conditions d'équilibre (28) dans la phase gazeuse conduisent à des relations entre les excitons analogues aux lois d'action de masses :

$$\frac{n_E}{n_{BE}} = \frac{\sqrt{2}}{21} \exp \left[\frac{E_{o,E} - \Delta - \mu_E}{kT} \right]$$

$$\frac{n_E}{n_e} = \frac{8}{\sqrt{1 + (\frac{m_L}{m_H})^{3/2}}} \left(\frac{M_E^2}{m_e m_H} \right)^{3/4} \exp \left(\frac{\frac{\mu_E}{2} - E_{o,E}}{kT} \right) \qquad (36)$$

Lorsqu'il y a équilibre entre le gaz et le plasma on a en plus $\mu_E = \mu$. Pour une température très faible, le potentiel chimique μ

du liquide aura peu varié - ce point sera repris dans le paragraphe suivant - et vaudra pratiquement sa valeur à température nulle calculée en I, soit $\mu \simeq \mu_o = -5{,}6$ meV. En utilisant $\mu_E \simeq \mu_o$, on obtient

$$n_E \propto T^{3/2} \exp\left(\frac{\mu_o - E_{o,E}}{kT}\right) \qquad (37)$$

Comme on pouvait le prévoir, la densité en excitons est exponentiellement petite à basse température.

En utilisant la valeur de μ_E à l'équilibre, les relations (36) montrent qu'à basse température les porteurs libres sont négligeables par rapport aux excitons, le nombre de biexcitons étant lui encore beaucoup plus faible que celui des porteurs libres. Le plasma commencera par s'évaporer en un gaz d'excitons. Comme pour ces températures celui-ci se comporte comme un gaz parfait, la pression de vapeur est donnée par

$$P \simeq n_E\, kT \propto T^{5/2} \exp\left|\frac{\mu_o - E_{o,E}}{kT}\right| \qquad (38)$$

elle est aussi exponentiellement petite (figure 22).

Donc, à basse température, la phase gazeuse est une phase isolante. Quand la température croît, le nombre de porteurs libres va croître d'abord parce que, à cause de l'excitation thermique, ceux-ci peuvent exister en plus grande quantité, mais aussi parce que, la densité gazeuse augmentant, les excitons sont moins liés du fait de l'effet d'écran. Donc au fur et à mesure que la température croît, la phase gazeuse devient de plus en plus conductrice. Cette transition est continue à T fini (très différente de la transition de Mott). Si la densité du gaz devient grande, le recouvrement des excitons est si important qu'ils perdent leur individualité et le gaz est alors seulement composé de porteurs libres.

On peut se demander où se place le point critique dans cette évolution. Le fluide critique est-il encore du type plasma dense, ou est-il déjà fortement corrélé en paires ? Il est certain qu'au

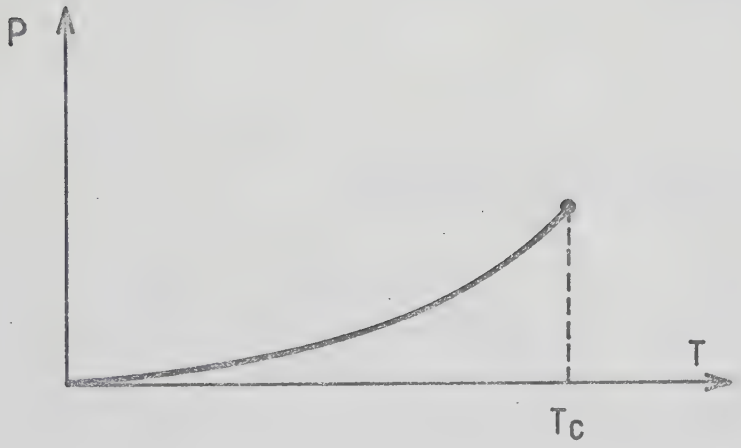


Figure 22

Allure de la pression de vapeur en fonction de la température

voisinage du point critique le modèle du gaz parfait n'a plus de sens. Les potentiels chimiques (35) ne peuvent plus représenter quantitativement ceux des particules gazeuses. L'allure même de ceux-ci est incorrecte (il est bien connu que le modèle du gaz parfait ne peut fournir de point critique).

Dans le paragraphe suivant, nous allons utiliser des arguments très primitifs pour estimer le point critique qui nous suggèrerent que celui-ci se trouve plutôt du côté "plasma", la phase gazeuse étant celle qui a été le plus modifiée par l'élévation de température en passant d'un isolant à un plasma conducteur. De toutes manières, il est clair que le point critique se trouve dans le domaine intermédiaire où toute représentation rigoureuse est exclue, et seuls des arguments qualitatifs peuvent être utilisés.

D. POTENTIEL CHIMIQUE DU PLASMA

Dans le plasma, la densité est suffisamment grande pour que chacune des particules puisse garder son individualité. Les électrons et les trous sont donc considérés comme particules libres des bandes de valence et de conduction, l'interaction de Coulomb étant traitée en perturbation.

A température nulle, on a vu que le potentiel chimique se déduit facilement de son énergie E

$$E(r_s, T=0) = N \left[\frac{a}{r_s^2} - \frac{b}{r_s} + \varepsilon_c(r_s) \right] \qquad (39)$$

($\varepsilon_c = E_c/N$ et r_s est la distance interparticule proportionnelle à $N^{-1/3}$) par la relation

$$\mu(r_s, T=0) = \frac{\partial E}{\partial N}$$

$$= \frac{5}{3}\frac{a}{r_s^2} - \frac{4}{3}\frac{b}{r_s} + \varepsilon_c(r_s) - \frac{r_s}{3}\frac{d\varepsilon_c(r_s)}{d r_s} \qquad (40)$$

A température finie, le calcul de l'énergie libre est plus compliqué. Pour T faible, on peut faire un développement limité en T

$$E(T) - E(0) = \frac{\gamma}{2} T^2 \qquad (41)$$

où γ est la chaleur spécifique. L'énergie libre vaut

$$F(T) = F(0) - \frac{\gamma}{2} T^2 \qquad (42)$$

et le potentiel chimique

$$\mu(T) = \frac{\partial F}{\partial N} = \mu(0) - \frac{T^2}{2}\frac{\partial \gamma}{\partial N} \qquad (43)$$

En première approximation, on peut utiliser pour γ la chaleur spécifique des électrons libres (ou chaleur spécifique de Sommerfeld) qui revient à supposer que les termes d'énergie potentielle sont indépendants de la température ; soit, en unités réduites,

$$\Delta E_{cin} = \frac{\gamma_o T^2}{2} = N \frac{\mathbb{N}^2}{4} (\alpha r_s)^2 \left(\frac{kT}{R}\right)^2 R \qquad (44)$$

En fait la chaleur spécifique est modifiée par les effets d'échange et de corrélation. Bardeen [59] a montré que l'échange seul donne une divergence abérrante en Log T/T à basse température. En incluant les corrélations, cette divergence disparaît. Silverstein [60] et Rice [61] ont montré que la chaleur spécifique d'un gaz d'électron pouvait se mettre sous la forme

$$\gamma = \frac{\gamma_o}{1 + \left.\frac{d\sum(k,\varepsilon_k)}{dk}\right|_{k=K_F}} \qquad (45)$$

où γ_o est l'expression de Sommerfeld et $\sum(k,\varepsilon)$ la "self energy". Cette "self energy" est obtenue en utilisant une "approximation RPA améliorée Nozières et Pines". (Comme celle utilisée pour le calcul de l'énergie). Malheureusement, dans ce cas, l'interpolation se présente très mal - les courbes à grand q et à petit q sont très éloignées et l'on ne peut obtenir un résultat très précis. Ce que l'on peut toutefois montrer, c'est que le rapport γ/γ_o reste assez voisin de 1 quand r_s varie de 0 à quelques unités. Ceci peut physiquement s'expliquer par le fait que, comme l'a montré Overhauser [62], la somme des énergies d'échange et de corrélation d'une quasiparticule k est pratiquement indépendante de k sur un intervalle de l'ordre de 1,5 K_F. La distribution de Fermi permet d'atteindre des k supérieurs à K_F. Ceci aura une grosse importance sur l'énergie cinétique qui est en $k^2/2m$ mais faible sur l'énergie totale d'interaction de Coulomb, qui est, elle, pratiquement constante en k.

Si l'on revient au cas du plasma, il est un peu moins clair que sa chaleur spécifique sera donnée par l'expression de Sommerfeld . En effet l'énergie de corrélation peut se séparer en une énergie de corrélation électron-électron, une énergie de corrélation trou-trou et un terme électron-trou qui correspond à tous les diagrammes contenant à la fois les bulles d'électrons et de trous. S'il est vrai que les dépendances en k des énergies de corrélation électron-électron et trou-trou peuvent être compensées par les énergies d'échange des électrons et des trous, l'énergie de corrélation électron-trou devrait être, elle, indépendante de k ce qui n'est pas démontré, et a peu de chance d'être vrai. On peut calculer, par la méthode de Silverstein, la chaleur spécifique du plasma, mais la modification apportée sera de l'ordre

de la précision de la méthode, et de toutes façons comparable aux autres approximations faites dans cette partie. C'est pourquoi on utilisera pour le plasma la chaleur spécifique de Sommerfeld qui correspond à ne tenir compte des corrections thermiques que sur l'énergie cinétique.

En conclusion, avec cette approximation, l'énergie libre est de la forme

$$F(N,T) \simeq N R_o \left[\frac{a}{r_s^2} - \frac{b}{r_s} + \varepsilon_c(r_s) - d\, r_s^2 \left(\frac{kT}{R_o}\right)^2 \right] \qquad (46)$$

et le potentiel chimique vaut

$$\mu(r_s,T) = \mu(r_s,0) - \frac{d}{3} r_s^2 \left(\frac{kT}{R_o}\right)^2 R_o \qquad (47)$$

Insistons à nouveau sur le fait que cette expression étant un développement limité en $\frac{kT}{E^\circ_F}$ où E°_F est l'énergie de Fermi, est valable seulement à faible température.

Si T croît, on peut penser pousser le développement à l'ordre suivant, mais d'une part ce nouveau terme sera probablement du même ordre de grandeur que les corrections en température sur les termes d'échange et de corrélation négligés dans la chaleur spécifique ; d'autre part, on sait que le développement en température de l'énergie d'un gaz de particules libres est une série asymptotique et que le terme en $\left(\frac{kT}{E^\circ_F}\right)^4$ améliore le résultat seulement dans un domaine très faible. C'est pourquoi nous nous arrêtons au terme en T^2, le seul que nous puissions estimer correctement.

E. ESTIMATION DE LA TEMPERATURE CRITIQUE

La température critique correspond au point d'inflexion du faisceau de courbes $\mu(r_s,T)$. On a vu que la forme du potentiel chimique utilisé pour la phase gazeuse ne permettait pas de trouver

ce point d'inflexion. Voyons ce qu'il en est si l'on utilise le développement précédent pour le potentiel chimique du plasma.

Pour cela considérons d'abord le modèle simple suivant : le plasma est constitué par N électrons et N trous appartenant à des bandes non dégénérées, univallées, et ayant la même masse m. D'autre part, bornons-nous à l'approximation Hartree-Fock ; les variables réduites sont

$$R_o = \frac{m}{2}\,\frac{e^4}{2\hbar^2}$$

$$r_s = \frac{\hbar^2}{e^2}\,\frac{2}{m} \qquad (48)$$

Le potentiel chimique donné par la formule (47) vaut dans ce cas, en utilisant les résultats du gaz d'électrons [64]

$$\mu(r_s,T) = R\left|\frac{5}{3}\frac{2,21}{r_s^2} - \frac{4}{3}\frac{2\times0,916}{r_s} - \frac{\Pi^2\alpha^2}{3}\,r_s^2\left(\frac{kT}{R}\right)^2\right| \qquad (49)$$

Le faisceau de courbes $\mu(r_s, T$ constant) est représenté sur la figure 23. On remarque qu'il a bien l'allure voulue. En toute rigueur, il n'est justifié que pour de faibles valeurs de T. Si toutefois on cherche le point d'inflexion, - le point d'inflexion en r_s et le même que celui en N -, on trouve qu'il correspond à

$$r_c = \frac{10a}{3b} = 4,02$$

$$\frac{kT_c}{R_o} = \sqrt{\frac{b}{2dr_c^2}} = 0,072 \qquad (50)$$

Soit, comparé à l'état d'équilibre à température nulle r_o et μ_o,

$$\frac{r_c}{r_o} = \frac{5}{3} \quad \text{indépendant de a et b.}$$

$$\frac{kT_c}{\mu_o} = 0,19$$

$$\frac{kT_c}{E^o_F} = 0,63 \qquad (51)$$

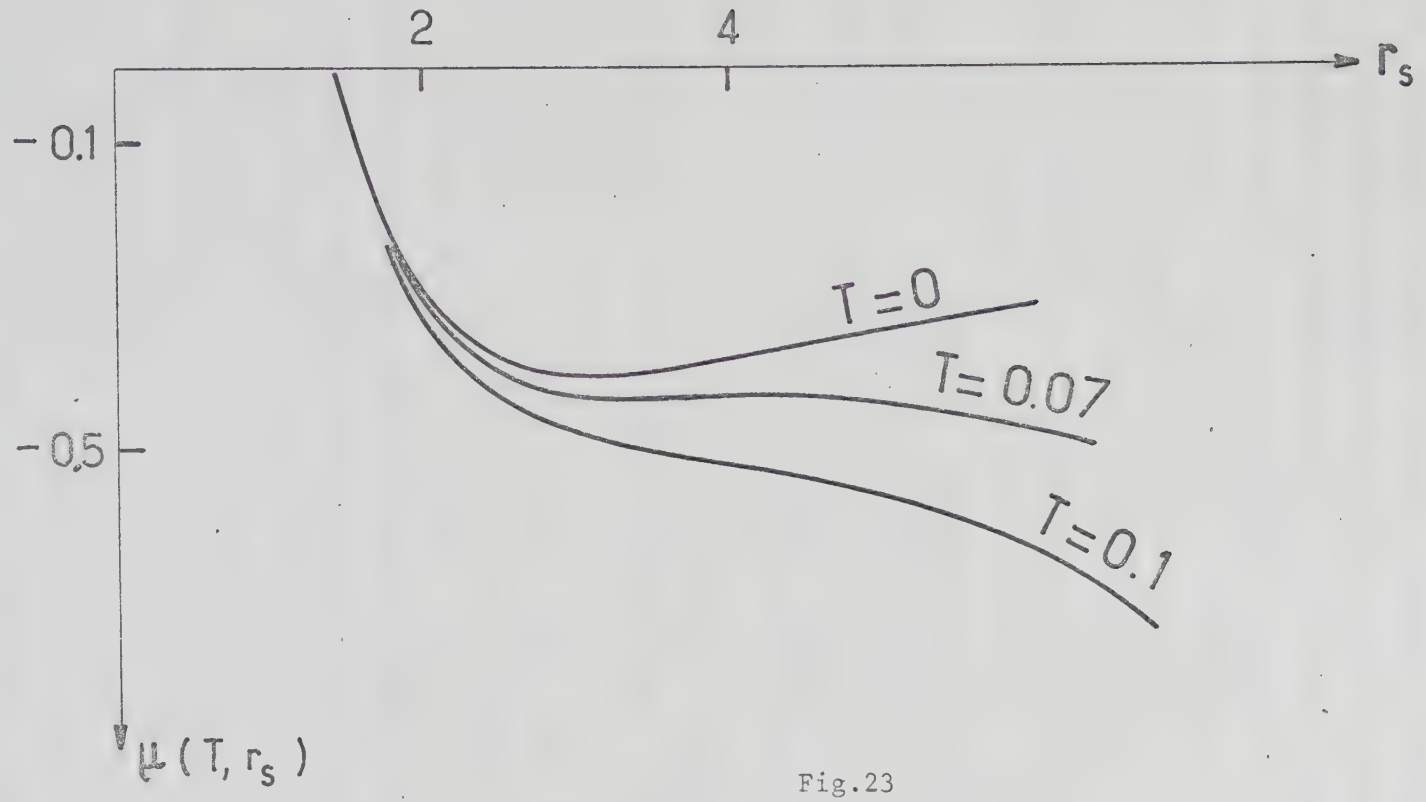


Fig.23

Faisceau de courbes $\mu(r_s, T)$ dans l'approximation Hartree-Fock

La valeur de ce dernier rapport permet de justifier qualitativement jusqu'à cette température l'utilisation du développement limité en température du potentiel chimique, et, par là, la valeur trouvée pour la température critique. Physiquement cela revient à dire que, même au point critique, le système est encore passablement dégénéré. Dans ce modèle, la température critique est de l'ordre de 0,2 fois l'énergie de liaison à T = 0, le plasma s'étant dilaté à peu près 5 fois.

Si l'on s'intéresse maintenant à un plasma de Germanium, toujours en approximation Hartree-Fock, les coefficients a et b ont été calculés dans le paragraphe II. La constante d vaut, toujours avec les notations de II,

$$d = \frac{\Pi^2 \alpha^2}{4} \left[\frac{m_H}{m_o} \frac{K_H}{K_o} + \frac{m_L}{m_o} \frac{K_L}{K_o} + v \frac{m_e}{m_o} \frac{K_e}{K_o} \right] \qquad (52)$$

Le point critique correspond dans ce cas à

$$r_c = 1,48 \quad \leftrightarrow \quad \frac{r_c}{r_o} = \frac{5}{3}$$

$$\frac{kT_c}{R_o} = 0,118 \quad \leftrightarrow \quad T_c = 3,6°K$$

$$\frac{kT_c}{\mu_o} = 0,18 \qquad (53)$$

On retrouve approximativement les mêmes rapports que pour le modèle à deux bandes, mais, du fait que les électrons sont répartis dans quatre vallées ce qui diminue d'un facteur $4^{2/3}$ leur énergie cinétique à T = 0, le rapport $\frac{kT_c}{E_{F,e}^o} \simeq 3,3$.
Ce qui a priori ne justifie plus le développement en température sur les électrons. On ne peut donc avoir qu'une estimation de T_c.

Comme on vient de le voir, la température critique est une fraction du potentiel chimique à T = 0 ; donc pour en avoir une valeur absolue convenable, il faut certainement tenir compte aussi de l'énergie de corrélation qui, comme on l'a vu, avait un rôle essentiel dans la stabilisation du plasma. De plus, seule la

présence de l'énergie d'échange et de l'énergie de corrélation peut justifier l'utilisation d'une chaleur spécifique de Sommerfeld comme on l'a développé en D.

D'après (40) la détermination du potentiel chimique nécessite la connaissance de l'énergie de corrélation et de sa dérivée. Celles-ci sont données par les courbes des figures (15) à (18). On trace alors le faisceau de courbe $\mu(r_s,T)$ (figure 24), et on détermine graphiquement le point d'inflexion. Il correspond à

$$T_c = (8 \pm 0,5)\ ^{\circ}K$$
$$r_c = 0,85 \pm 0,2 \leftrightarrow n_c \sim 0.7\ 10^{17}\ \text{part/cm}^3$$

Par le principe même de la détermination graphique, la précision sur la distance interparticulaire critique est très mauvaise.

Expérimentalement des expériences précises sont en cours, mais on estime que la température critique des gouttes de Germanium serait de l'ordre de 8°K.

Pour le Silicium, une méthode théorique analogue conduit à

$$T_c \sim 28^{\circ}K$$
$$r_c \sim 1,5 \leftrightarrow n_c \sim 0,8\ 10^{18}\ \text{part/cm}^3$$

alors qu'expérimentalement la température critique semble être de l'ordre de 20°K.

On peut noter que le point critique correspond à des distances interparticules de l'ordre du rayon de Bohr ($r_c \sim 1$) ; la densité d'excitons serait dans ce cas très forte et l'on peut dire que les excitons individuels ont pratiquement disparu à la température critique. C'est une justification a posteriori du calcul de l'énergie libre dans la limite "plasma" pour obtenir la température critique. Dans le même ordre d'idée, on peut aussi remarquer que l'accord théorie-expérience est meilleur pour le Germanium que pour le Silicium ; ceci peut s'expliquer par le fait que r_c étant plus petit pour Ge que pour Si, l'approximation "plasma" est meilleure dans le premier cas que dans le second. Mais nous insistons à nouveau sur le fait que, de toutes façons, cette discussion ne peut avoir qu'une valeur indicative vu la nature même du point critique où toute représentation quantitative est impossible dans l'état actuel des techniques.

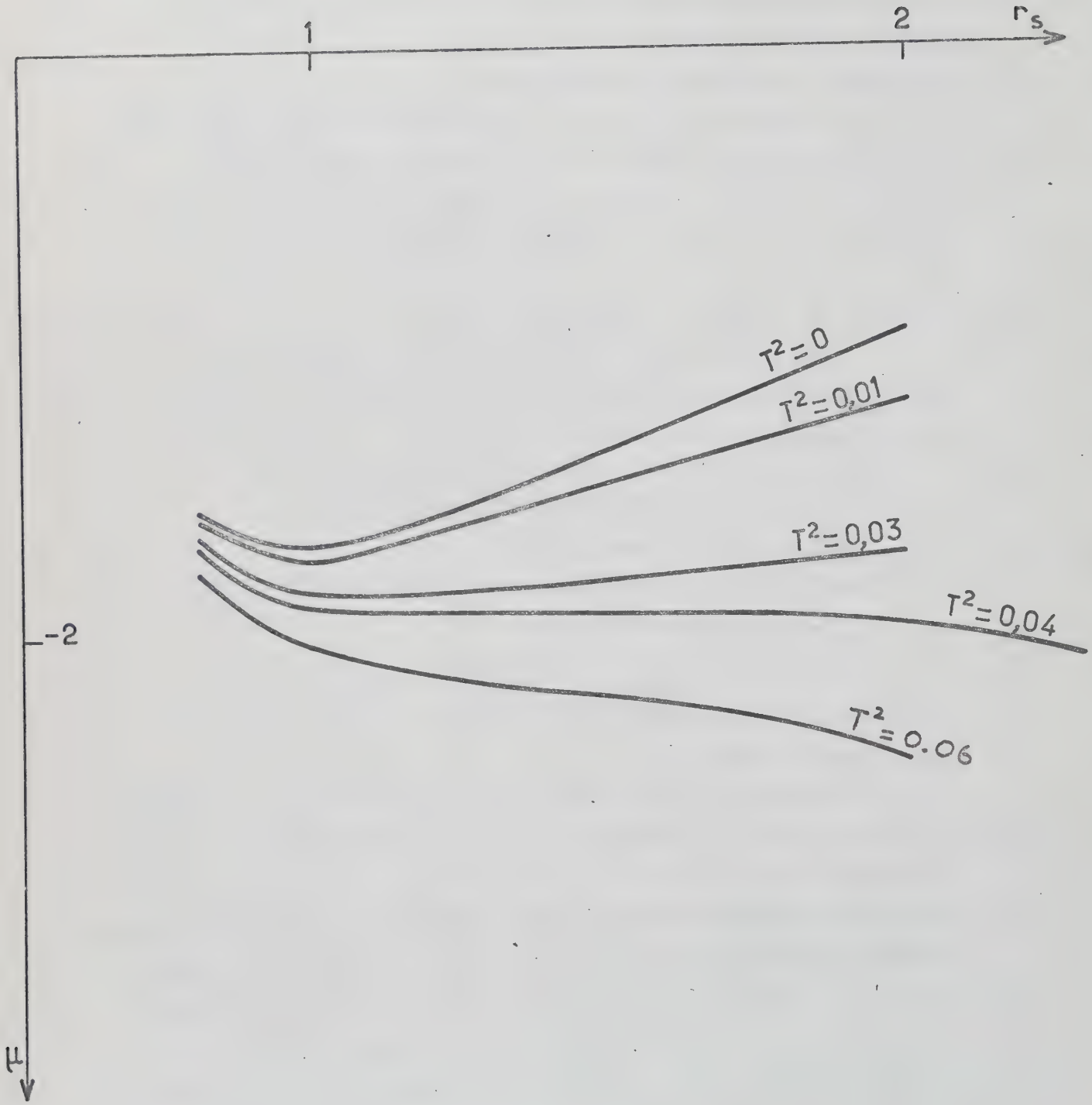


Fig.24

Courbes $\mu(r_s,T)$ pour le Silicium

APPENDICE 1

The dielectric constant and plasma frequency of a p-type Ge like semiconductor .

M. COMBESCOT and P. NOZIERES, Solid State Comm., 10, 301 (1972)

APPENDICE 2

Condensation of excitons in Germanium and Silicon.

M. COMBESCOT and P. NOZIERES, J. Phys. C., 5, 2369 (1972)

BIBLIOGRAPHIE

1 D. PINES et P. NOZIERES
The Theory of quantum liquids (1966) chapitre 2

2 L.N. COOPER
Phys. Rev., 104, 1189 (1956)

3 G.D. MAHAN
Phys. Rev., 163, 612 (1967)

4 E. BURSTEIN
Phys. Rev., 93, 632 (1954)

5 S. DONIACH, M. SUNJIC
J. Physique C 3, 285 (1970)

6 J. FRIEDEL
Comments on Solid state Physics, 2, 40 (1969)

7 J. FRIEDEL
Cours de 3è cycle de Physique des Solides, Paris 1966

8 J.S. LANGER, V. AMBEGAOKAR
Phys. Rev., 121, 1091 (1961)

9. J. FRIEDEL
Phil. Mag., 63, 153 (1952)

10 P.W. ANDERSON
Phys. Rev. Let., 18, 1049 (1967)
Phys. Rev., 164, 352 (1967)

11 R.P. FEYNMAN
Quantum electrodynamics, W.A. Benjamin Ed (1961)

12 B. ROULET, J. GAVORET, P. NOZIERES
Phys. Rev., 178, 1072 (1969)
Phys. Rev., 178, 1084 (1969)

13 B. ROULET
Thèse d'Etat, Paris (1970)

14 J.J. HOPFIELD
Comments on Solid State Physics, 2, 40 (1969)

15 P. NOZIERES, C.T. DE DOMINICIS
Phys. Rev., 178, 1097 (1969)

16 M. COMBESCOT, P. NOZIERES
Journal de Physique, 32, 913 (1971)

17 J. KONDO
Prog. Theor. Phys., 32, 37 (1964)

18 Réf. 1, page 109

19 G.D. MAHAN
Phys. Rev., 153, 882 (1967)

20 G. YUVAL
To be published

21 J. GAVORET, P. NOZIERES, B. ROULET et M. COMBESCOT
Journal de Physique, 30, 987 (1969)

22 J.P. CARBOTTE, A. SALVADORI
Phys. Rev., 162, 290 (1967)

23 W. BRANDT, H. FEIBUS
Phys. Rev., 174, 454 (1968)

24 C.K. MAJUNDAR
Phys. Rev., 140, A.227 (1965)

25 L. HEDIN et S. LUNDGVIST
Solid State Physics, Vol. 23

26 D. LANGRETH
Phys. Rev. Let., 26, 1226 (1971)

27 Réf. 1, page 282

28 MOTT et ZINAMON
Rep. Prog. Phys., 33, 881 (1970)

MOTT
Proc. Phys. Soc., 62, 416 (1949)

29 M. GELL-MANN, K.A. BRUECKNER
Phys. Rev., 106, 364 (1957)

30 E. HANAMURA et M.INOUE
Proc. of Conf. on Phys. of Semiconductor, 1972

31 M. VOOS
Thèse d'Etat, Paris (1972)

32 M. COMBESCOT et P. NOZIERES
J. Phys., C 5, 2369 (1972)

33 C. BENOIT A LA GUILLAUME, M. VOOS, F. SALVAN, J.L. LAURANT et A. BONNOT
C.R. Acad. Sci., 272B, 236 (1971)

34 Y. POKROVSKY et K. SVISTUNOVA
J.E.T.P. Lett., 13, 212 (1971)

35 A. ROGACHEV, V. ASNIN et N. SABLINA
J.E.T.P. Lett., 11, 99 (1970)

36 G. DAVIES
J. Phys. Chem. Solids, 31, 883 (1969)

37 R.J. ELLIOTT
Phys. Rev., 108, 1384 (1957)

38 C. BENOIT A LA GUILLAUME et M. VOOS
A paraître dans Solid State Comm.

39 C. BENOIT A LA GUILLAUME et M. VOOS
A paraître

40 L.V. KELDYSH
Proc. of the IXth Intern. Conf. on the Physics of Semiconductors, Moscou (1968) p. 1303

41 L.V. KELDYSH
Soviet Phys. Uspekhi, 13, 292 (1970)

42 K.S. SINGWI, M.P. TOSI, A. SJOLANDER et R.H. LAND
Phys. Rev., 176, 589 (1968)

R. LOBO, K.S. SINGWI et M.P. TOSI
Phys. Rev., 186, 186 (1969)

43 M. INOUE et E. HANAMURA
A paraître dans J. Phys. Soc., Japan

44 O. AKIMOTO et E. HANAMURA
Solid State Comm., 10, 253 (1972)

45 O. NUNZIO, LIPARI et A. BALDERESHI
Phys. Rev., B3, 2497 (1971)

46 J.M. LUTTINGER et W. KOHN
Phys. Rev., 97, 969 (1955)

47 W. KOHN
Solid State Physics, Vol.5, Academic Press, N.Y. (1957)

48 W.F. BRINKMAN, T.M. RICE, P.W. ANDERSON et S.T. CHUI
Phys. Rev. Let., 28, 961 (1972)

49 W.F. BRINKMAN et T.M. RICE
A paraître dans Phys. Rev.

50 M. COMBESCOT et P. NOZIERES
Solid State Comm., 10, 301 (1972)

51 P. NOZIERES et D. PINES
Phys. Rev., 111, 442 (1958)

52 Y.P. VARSHINI
Physica, 34, 149 (1967)

53 H.Y. FAN
Phys. Rev.,

54 P.H. HANDEL et C. KITTEL
Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 68, 3120 (1971)

55 C. KITTEL
Thermal Physics, Wiley (1969)

56 G. DRESSELHAUS
J. Phys. Chem. Solids, 1, 14 (1956)

57 O. AKIMOTO et E. HANAMURA
Technical report of ISSP, série A, 526

58 J.M. LUTTINGER
Phys. Rev., 102, 1030 (1956)

59 J. BARDEEN
Phys. Rev., 50, 1098 (1936)

60 S.D. SILVERSTEIN
Phys. Rev., 128, 631 (1962)

61 M. RICE
Ann. Phys.,(N.Y.) 31, 100 (1965)

62 A.W. OVERHAUSER
Phys. Rev., B3, 1888 (1971)

63 SMITH
Semiconductors, Cambridge University Press (1964) p. 347

64 Réf. 1, page 274

65 J. HUBBARD
Proc. Roy. Soc., A243, 336 (1957)